COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTE HUITIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-MARS **1959.**

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1959

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1959.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

SECTION Ire. — *Géométrie.*

MM.

HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. C. ❋.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ❋, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ❋.
DENJOY (*Arnaud*), O. ❋.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ❋.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ❋.

SECTION II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ❋.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ❋, ✠.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), C. ❋.
BEGHIN (*Henri*), C. ❋.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ❋.
LERAY (*Jean*), ❋.

SECTION III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ❋.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ❋.
DANJON (*André*-Louis), C. ❋, ✠.
BAILLAUD (*Jules*), O. ❋, ✠.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ❋.
DARMOIS (*Georges*-Ernest), O. ❋, ✠.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation.*

DURAND-VIEL (*Georges*-Edmond-Just), G. C. ❋, ✪, ✠.
BARRILLON (*Émile-Georges*), C. ❋.
COT (*Donatien*), G. O. ❋.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), C. ❋, ✠.
TARDI (*Pierre*-Antoine-Ernest), C. ❋, ✠.
BRARD (*Roger*-Émile-Maric), C. ❋.

Section V. — *Physique.*

MM.
Cabannes (*Jean*), C. ❋, ♖.
Ribaud (*Gustave*-Marcel), C. ❋, ♖.
Leprince-Ringuet (*Louis*-Marie-Edmond), O. ❋.
Perrin (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), C. ❋.
....
....

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

Section VI. — *Chimie.*

Bertrand (*Gabriel*-Émile), G. O. ❋.
Delépine (Stéphane-*Marcel*), C. ❋.
Lebeau (*Paul*-Marie-Alfred), C. ❋.
Pascal (*Paul*-Victor-Henri), C. ❋.
Dufraisse (*Charles*-Robert), C. ❋.
Chaudron (*Georges*-Léon), O. ❋, ♖.

Section VII. — *Géologie.*

Jacob (*Charles*-François-Etienne), C. ❋, ♖.
Grandjean (*François*-Alfred), O. ❋.
Fallot (*Paul*), O. ❋, ♖.
Pruvost (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ❋.
Piveteau (Jacques-Honoré-*Jean*-Marie), ❋.
....

Section VIII. — *Botanique.*

Souèges (Étienne-Charles-*René*), O. ❋.
Heim (*Roger*-Jean), O. ❋, ♖.
Combes (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❋.
Humbert (Jean-*Henri*), O. ❋, ♖.
Plantefol (*Lucien*), O. ❋, ♖.
Gautheret (*Roger*-Jean), ❋, ♖.

Section IX. — *Zoologie.*

Roubaud (*Émile*-Charles-Camille), C. ❋.
Wintrebert (*Paul*-Marie-Joseph), ❋.

MM.
FAGE (Baptiste-*Louis*), C. ✻.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ✻.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ✻, ✠.
....

SECTION X. — *Économie rurale.*

LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), O. ✻.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ✻.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ✻, ✠
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ✻.
BRESSOU (*Clément*-Jean-Pierre-François-Emmanuel), O. ✻, ✠.
FONTAINE (*Maurice*-Alfred), ✻.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ✻.
BINET (*Léon*-René), G. C. ✻, ✠.
LAUBRY (*Charles*), G. O. ✻.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ✻.
BAZY (Pierre-Jean-*Louis*), C. ✻, ✠.
ALLAINES (*François*-Louis-Paul DE GAUDART D'), G. O. ✻, ✠.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), G. O. ✻, pour les Sciences mathématiques et physiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), C. ✻, ✠, pour les Sciences chimiques et naturelles.

ACADÉMICIENS LIBRES.

BROGLIE (Louis-César-Victor-*Maurice*, duc DE), G. O. ✻.
GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), G. O. ✻.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ✻.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ✻, ✠.
PÉRARD (*Albert*-Gustave-Léon), C. ✻. ✠.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. C. ✻.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ✻, ✠.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ✻.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), O. ✻.
DASSAULT (Darius-*Paul*), G. C. ✻, ✠, ✠.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

MM.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ❋, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ❋, ✠, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), O. ❋, à Vendresse (Ardennes).
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), C. ❋, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ❋, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), C. ❋, ✠, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), O. ❋, à Toulouse.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ❋, à Nancy.
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), ❋, à Toulouse.
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ❋, à Lille.
MORET (*Léon*-Marie-Louis), O. ❋, ✠, à Grenoble.
. . . .

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), G. O. ❋, à Paris.
CHEVENARD (*Pierre*-Antoine-Jean-Sylvestre), C. ❋, à Paris.
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ❋, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), C. ❋, ✠, à Paris.
PERRIN (*René*-Marie-Victor), O. ❋, à Paris.
LÉAUTÉ (*André*-Pierre-Marcel), C. ❋, ✠, à Paris.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ❋, à Bruxelles.
LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ❋, à Boitsfort (Belgique).
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ❋, à Copenhague.
HAAS (*Wander Johannes* DE), O. ❋, à Lœnersloot (Pays-Bas).
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), O. ❋, à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ❋, à Stockholm.
KÁRMÁN (Théodore DE), O. ❋, à Pasadena (Californie).
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
SPENCER JONES (Sir *Harold*), à Hailsham, Sussex (Angleterre).

MM.
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ✻, à New Brunswick (New Jersey).
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), O. ✻, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Edimbourg (Ecosse).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
BLALOCK (*Alfred*), ✻, à Baltimore (Maryland).
SEVERI (*Francesco*), ✻, à Rome.
COURNAND (*André*-Frédéric), O. ✻, ✠, à New York.

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ✻, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevitch), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIERPINSKI (*Waclaw*), O. ✻, à Varsovie.
SCHMIDT (*Erhard*), à Berlin.
MILLOUX (Paul-*Henri*), O. ✻, à Caudéran (Gironde).
SIEGEL (*Carl* Ludwig), à Göttingen (Allemagne).
MORSE (Harold *Marston*), ✻, ✠, à Princeton (New Jersey).
LEFSCHETZ (*Salomon*), à Princeton (New Jersey).
LITTLEWOOD (*John* Edensor), à Cambridge (Angleterre).

SECTION II. — *Mécanique* (10).

ROY (*Louis*-Maurice), ✻, à Castres (Tarn).
THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ✻, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
THULOUP (Émile-Adrien-*Albert*), C. ✻, à Grasse (Alpes-Maritimes).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ✻, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).

MM.

COLONNETTI (*Gustavo*), O. ❋, à Rome.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ❋, à Lille.
VAN DEN DUNGEN (*Frans* Henri Antoine), à Boitsfort (Belgique).

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ❋, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
SHAPLEY (*Harlow*), à Peterborough (New Hampshire).
STRATTON (*Frederick* John Marrian), ❋, à Cambridge (Angleterre).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Saltsjöbaden (Suède).
OORT (*Jan* Hendrik), à Leyde (Pays-Bas).
SWINGS (*Pol* Félix Ferdinand), à Esneux (Belgique).
STRUVE (*Otto*), à Berkeley (Californie).
AMBARTSUMIAN (*Victor*), à Burakan (Arménie).

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ❋, ♖, à Tananarive (Madagascar).
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ♖, à Monte-Carlo.
MONOD (André-*Théodore*), O. ❋, à Dakar.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), O. ❋, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

SECTION V. — *Physique* (10).

HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), ❋, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile* Jean Charles), O. ❋, ♖, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.

MM.
FOËX (*Gabriel*-Gustave), ✻, ⚕, à Strasbourg.
WEISSKOPF (*Victor* Frederick), à Cambridge (Massachusetts).
SKOBELTZYNE (*Dmitry* Vladimirovitch), à Moscou.
ROUSSET (*Auguste*), à Bordeaux.
....

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

LOCQUIN (Émile-*René*), ✻, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ✻, à Londres.
BRINER (*Émile*), ✻, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✻, à Laxou-Nancy.
BACKER (*Hilmar Johannes*), à Groningue (Pays-Bas).
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), O. ✻, à Grenoble.
MOUSSERON (*Max*-Jean), ✻, à Montpellier.
TIAN (*Albert*), O. ✻, à Marseille.
....

SECTION VII. — *Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✻, à Liège (Belgique).
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), ✻, à Tananarive (Madagascar).
ROYER (*Louis*-Michel), ✻, à Alger.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
DUPARQUE (*André*-Benjamin-Louis-Eugène), ✻, à Lille.
PEYER (*Bernhard*), à Zurich.
....
....
....

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), O. ✻, ⚕, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), ✻, à Montpellier.

MM.

MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
WENT (*Frits* Warmott), à Pasadena (Californie).
MARTENS (*Pierre* Édouard), à Louvain (Belgique).
FERNANDES (*Abilio*), à Coïmbra (Portugal).
TAYLOR (William-Randolph), à Ann Arbor (Michigan).
CORSIN (Pierre-Marie, dit *Paul*), ⚜, à Lille.
....

SECTION IX. — *Zoologie* (10).

ANCEL (*Paul*-Albert), ✻, à Paris.
BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ⚜, à Paris.
POLICARD (*Albert*), O. ✻, ⚜, à Paris.
HARRISON (*Ross Granville*), à New Haven (Connecticut).
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DAVYDOFF (*Constantin*), à Sceaux (Seine).
DE BEER (Sir *Gavin* Rylands), ✻, à Londres.
ANCONA (*Umberto* D'), ⚜, à Padoue (Italie).
BRIEN (*Paul* Louis Philippe), à Bruxelles.
....

SECTION X. — *Économie rurale* (10).

TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ✻, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ✻, ⚜, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ✻, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), ✻, à Toulouse.
LUNDEGÅRDH (*Henrik* Gunnar), à Penningby (Suède).
....

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

HOLMGREN (*Israël*), C. ✻, à Ekerö (Suède).
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ✻, à Tanger (Maroc).
ADRIAN (*Edgar Douglas*, Lord), ✻, à Cambridge (Angleterre).
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ✻, à Lyon.

MM.
HERMANN (*Henri*-Xavier), C. ❄, ⚕, à Lyon.
GIRAUD (Raoul-*Gaston*), C. ❄, ⚕, à Montpellier.
SANTY (*Paul*-Eugène), C. ❄, à Lyon.
. . . .
. . . .

SECTION XII. — *Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

WESTGREN ((*Arne* Fredrik), à Stockholm.
DEHALU (*Marcel* Jacques Joseph), C. ❄, à Liège (Belgique).
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Belgique).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin), O. ❄, à Uppsala (Suède).
CASSINIS (*Gino*), à Milan (Italie).
VAN DER POL (*Balthasar*), à Wassenaer (Pays-Bas).
ZERNIKE (*Frits*), à Groningen (Pays-Bas).
. . . .
. . . .



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 JANVIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL, PUIS DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. **PAUL MONTEL**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1958.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1959.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les fascicules de l'année 1958 ont paru chaque semaine régulièrement.

Les Tables du tome 244 (1er semestre de 1957) sont partiellement composées, celles des tomes 245, 246, 247 (2e semestre de 1957, 1er et 2e semestres de 1958) sont sur fiches.

Le volume des Tables générales pour la période 1941-1955, *Auteurs*, est en préparation.

Notices et discours. — Le tome 3 a paru et a été mis en distribution.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.
Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1959 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1958.

Section de Physique. — M. **Frédéric Joliot**, le 14 août, à Paris. — M. **Eugène Darmois**, le 4 novembre, à Paris.

Section de Géologie. — M. **Charles Mauguin**, le 25 avril, à Villejuif, Seine.

Section de Botanique. — M. **Louis Blaringhem**, le 1er janvier, à Paris.

Section de Zoologie. — M. **Maurice Caullery**, le 13 juillet, à Paris.

Membres non résidants. — M. **Pierre Lejay**, le 11 octobre, en mer, au retour d'une mission aux États-Unis.

Membres élus depuis le 1er janvier 1958.

Section de Botanique. — M. **Roger Gautheret**, le 3 novembre, en remplacement de M. **Louis Blaringhem**, décédé.

Section des applications de la science à l'industrie. — M. **André Léauté**, le 24 mars, en remplacement de M. **Robert Esnault-Pelterie**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Physique. — M. **Frédéric Joliot**, mort à Paris, le 14 août 1958. — M. **Eugène Darmois**, mort à Paris, le 4 novembre 1958.

Section de Géologie. — M. **Charles Mauguin**, mort à Villejuif, Seine, le 25 avril 1958.

Section de Zoologie. — M. **Maurice Caullery**, mort à Paris, le 13 juillet 1958.

Membres non résidants. — M. **Pierre Lejay**, mort en mer, au retour d'une mission aux États-Unis, le 11 octobre 1958.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1958 (1).

Pour la Section de Chimie. — M. **Cecil Henry Desch**, le 19 juin, à Amersham, Buckinghamshire (Angleterre).

Pour la Section de Botanique. — M. **Henri Perrier de la Bâthie**, le 2 octobre, à Chambéry.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Henri Hitier**, le 1er avril, à Paris.

Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Édouard Houdremont**, le 10 juin, à Essen (Allemagne).

---

(1) La mort de M. **Reginald Aldworth Daly**, Correspondant pour la Section de Géologie, survenue à Cambridge, Massachusetts, le 19 septembre 1957, n'ayant été signalée à l'Académie que le 21 avril 1958, n'a pas figuré sur l'état du 1er janvier 1958.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1958.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Otto Struve**, le 22 décembre, à Berkeley, Californie, en remplacement de M. **Henry Norris Russell**, décédé.

— M. **Victor Ambartsumian**, le 22 décembre, à Burakan, Arménie, en remplacement de M. **Carl Størmer**, décédé.

Pour la Section de Botanique. — M. **William Randolph Taylor**, le 9 juin, à Ann Arbor, Michigan, en remplacement de M. **Charles Killian**, décédé.

— M. **Paul Corsin**, le 9 juin, à Lille, en remplacement de M. **René de Litardière**, décédé.

Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Frits Zernike**, le 17 novembre, à Groningen, en remplacement de Lord **Cherwell of Oxford**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Physique. — Sir **John Townsend**, mort à Oxford (Angleterre), le 16 février 1957.

Pour la Section de Chimie. — M. **Cecil Henry Desch**, mort à Amersham, Buckinghamshire (Angleterre), le 19 juin 1958.

Pour la Section de Géologie. — M. **Gaston Delépine**, élu Membre non résidant, le 19 novembre 1956;

— M. **Reginald Aldworth Daly**, mort à Cambridge, Massachusetts, le 19 septembre 1957;

— M. **Léon Moret**, élu Membre non résidant, le 25 novembre 1957.

Pour la Section de Botanique. — M. **Henri Perrier de la Bâthie**, mort à Chambéry, le 2 octobre 1958.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Paul de Peyerimhoff de Fontenelle**, mort à Paris, le 2 janvier 1957.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Henri Hitier**, mort à Paris, le 1er avril 1958.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Jean Giaja**, mort à Belgrade, le 1er octobre 1957;

— M. **Louis Gallavardin**, mort à Lyon, le 2 décembre 1957.

Pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Irving Langmuir**, mort à Falmouth (Massachusetts), le 16 août 1957.

— M. **Édouard Houdremont**, mort à Essen, Allemagne, le 10 juin 1958.

M. **Paul Montel**, Président sortant s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

L'agréable mandat que vous m'avez confié expire aujourd'hui. Pendant un an, votre Président a représenté, à une modeste échelle, l'image du monarque indolent.

S'agit-il en effet de décisions importantes ? MM. les Secrétaires perpétuels, Louis de Broglie et Robert Courrier, le conseillent et le guident. S'agit-il de nos *Comptes rendus* ? MM. les Secrétaires de séance, Gérard Petiau et Didier Bertrand en assurent la parfaite composition que la Maison Gauthier-Villars entoure de ses soins. S'agit-il enfin de correspondance et d'archives ? M. et M[me] Pierre Gauja, nos Archivistes, s'en acquittent avec une parfaite bonne grâce.

Reste, pour votre Président, la lourde tâche de maintenir, au cours de nos séances, un silence propice aux Communications scientifiques orales. Je crains de ne pas avoir complètement réussi mais j'espère que l'éminent métallurgiste qui va me succéder saura imposer une discipline de fer.

Je vais reprendre ma place au milieu de vous, place un peu vagabonde dont le flottement fait le charme de nos réunions. Le passage à la présidence nous apprend la solidarité confraternelle; il nous montre la noblesse de notre tâche et la dignité de notre fonction. Il nous fait voir aussi que nous formons une famille dévouée aux valeurs de l'esprit et aux progrès des sciences.

Je prie M. Albert Portevin de prendre la présidence avec sa souriante finesse et M. Émile-Georges Barrillon de lui apporter, comme Vice-Président, son concours éclairé.

En prenant la Présidence, M. **Albert Portevin** s'exprime en ces termes :

Mes Chers Confrères,

Il semblerait que le stage d'une année de vice-présidence, si sagement établi par notre règlement, dût, par acclimatation, dispenser de toute préoccupation et faire évanouir tout souci à l'égard de la tâche qui nous est confiée, de manière à être digne du très grand honneur que vous avez bien voulu me faire et pour lequel je vous exprime toute ma gratitude.

Mais, précisément, l'observation plus proche du Président Montel éveille

en moi des craintes, étant donné la perfection avec laquelle il a présidé nos séances, en y montrant des qualités précieuses d'autorité, de conduite des débats et d'attention, sans aucune défaillance, aux moindres particularités et circonstances. Devons-nous voir, dans cette dernière, si l'on en croit le grand mathématicien Hamilton, une conséquence de l'étude des mathématiques laquelle, dit-il, développe comme qualité l'aptitude à l'attention soutenue. Mais, ajoute-t-il, c'est le seul avantage auquel puisse justement prétendre cette étude dans la culture de l'esprit; ce qui, évidemment, est minimiser considérablement son rôle puisque, l'un des plus prodigieux génies, Léonard de Vinci, dit de son côté : « Aucune investigation humaine ne doit s'appeler vraie science si elle ne passe pas par les démonstrations mathématiques ».

Ce qui doit par contre me rassurer, c'est de me sentir entouré, je dirai même enveloppé, par l'expérience consommée et pleine de sollicitude de nos deux secrétaires perpétuels qu'on ne saurait trop remercier et qui demeurent l'âme de notre Compagnie et les directeurs minutieux toujours en éveil de nos séances; ils sont secondés par nos secrétaires archivistes, M. et Mme Gauja, dont nous profitons nous-mêmes de l'inaltérable complaisance, et par nos secrétaires de rédaction, MM. Gérard Petiau et Didier Bertrand qui assurent à nos *Comptes rendus* hebdomadaires leur tenue universellement appréciée. Nous les remercions tous.

J'aurai surtout l'appui précieux de notre Vice-Président, M. l'Ingénieur général Barrillon, qui aidera celui qui se félicite d'avoir déjà sous sa direction collaboré pendant la dernière guerre aux Recherches scientifiques et techniques de l'Armement, à conduire notre vaisseau académique de manière à lui faire franchir l'année 1959 sans la moindre éraflure à sa carène.

Pour, je ne dirai pas obéir, mais me conformer, à une invariable tradition, observée par mes derniers prédécesseurs, je devrais une allusion au silence relatif de nos séances; ce silence que, beaucoup en dehors de nous ne connaissent que par les campagnes de presse et ordonnances entreprises ou édictées contre le bruit, lequel doit être une condition essentielle à notre époque puisque un événement familial récent m'a appris l'existence de spécialistes ou de professionnels qui font métier de l'organisation de « fonds sonores » pour les réunions et cérémonies; en sorte que je finis par me demander, avec Pierre Daninos, si « ce fond de bruit » dans lequel tant de nos contemporains aiment à vivre n'est pas cette « ambiance » qu'on vante à tous propos et qu'on recherche, sans d'ailleurs la définir. Aussi, voyant les résultats des adjurations maintes fois proférées ici, je crois que pour nous la solution est celle envisagée par le Président Léon Binet de pouvoir diviser notre réunion. Pour cela, il faudrait obtenir, ce qui je le crains serait très difficile dans nos vénérables bâtiments, une distribution de la construc-

tion comme celle de la Royal Society de Londres, à Burlington House, où l'on puisse disposer de locaux contigus, permettant des exposés avec projections et cinéma, et même accompagnés, comme je l'ai vu, de présentations, voire d'expositions biologiques; ceci sans parler de pièces pour réunions intimes avec des savants étrangers. Ce sera un des vœux, et non le seul, que je formerai pour l'avenir de notre Compagnie.

MES CHERS CONFRÈRES,

L'importance de la Métallurgie dans l'histoire de notre Académie dépasse de beaucoup celle que ferait apparaître un examen sommaire de l'Index Biographique, si parfaitement et minutieusement établi par nos secrétaires perpétuels avec le concours averti et patient de M. et Mme Gauja.

En effet, à côté de ceux qualifiés explicitement de Métallurgistes parmi nos Membres et Correspondants, on en trouve chez les *Chimistes*, ce qui est tout naturel puisque, dès son règlement de 1785, l'illustre Lavoisier avait associé dans une même classe Chimie et Métallurgie; dans cette catégorie nous trouverons ainsi Berthollet, Bergman, Berzélius, Bouchu, Boussingault, Darcet, Desch, Guyton de Morveau, Henri Sainte-Claire-Deville, Wöhler et Wollaston.

Mais ce qui est moins attendu, nous rencontrerons, en tant que Maîtres de Forges ou s'étant intéressés à la Métallurgie comme auteurs de publications, d'autres savants : *physiciens*, comme Cailletet et Gibbs, *naturalistes* comme Buffon et le prodigieux et universel Réaumur, *mathématiciens* comme Courtivron, Deparcieux et Monge, auxquels on peut ajouter notre confrère Georges Darmois également fondeur.

Enfin, c'est avec une satisfaction mêlée d'un peu de surprise que j'ai rencontré (1) pour le joindre à cette liste, un nom qui, parmi nous, est auréolé d'une admiration de choix jointe à une haute estime, celui de Broglie. En effet, au temps du roi Louis XV, Charles de Broglie (1) fonde en Charente une aciérie qui produit 160 000 t par mois; il tente même d'y fabriquer des pièces d'artillerie et ce sera dans cette même aciérie que, plus tard, l'ingénieur Martin mettra au point les fameux fours qui portent son nom.

Au soir d'une vie dans laquelle la Recherche Scientifique appliquée à la Métallurgie a occupé la plus grande part, après avoir rappelé en quelques mots la place que la Métallurgie à occupée dans l'Académie, j'avais pensé tout naturellement vous parler de la Recherche Scientifique appliquée, d'autant plus que la pénurie de chercheurs dans ce domaine est un problème à l'ordre du jour qui a été signalé, exposé et discuté avec une abondance décourageante, tant par la parole que par les écrits, aussi bien

dans les publications scientifiques et techniques que dans la grande presse nationale européenne et même mondiale; aussi ai-je reculé devant l'importance du sujet qui déborde de beaucoup le cadre de cette allocution.

Mais, faisant état de doléances, de confidences — je dirai même de confessions —, qui n'ont pas manqué à un professeur ayant 50 ans de fonctions dans trois Écoles techniques et ayant eu, par suite, plus d'un millier d'élèves dans les diverses industries et dont nombre ont été retenus, tentés ou sollicités par la Recherche, — je voudrais insister sur l'utilité, pour ne pas dire la nécessité, d'apporter plus de justice pour les chercheurs scientifiques par rapport aux autres catégories de travailleurs intellectuels, qu'ils soient techniciens, administratifs, commerciaux ou financiers, et également plus d'équité et de sécurité dans leur ascension légitime, tant au point de vue des satisfactions matérielles que des satisfactions intellectuelles telles que la considération, la dignité et les témoignages publics ou privés. A cet égard je me bornerai à rappeler deux pensées, l'une de Vauvenargues : « Rien n'est plus facile aux hommes en place que de s'approprier le savoir d'autrui »; l'autre de Montaigne : « Nos opinions s'entent les unes sur les autres et nous échelonons ainsi de degré en degré, et il advient de là que le plus haut monté a souvent plus d'honneur que de mérite, car il n'est monté que d'un grain sur les épaules du pénultième »; pensées qui trouvent également application en cette enceinte où constamment nous avons à émettre des jugements, des classifitions, des avis concernant les nominations et élections à des titres et postes scientifiques.

Mais le facteur essentiel, et dont l'importance dépasse de beaucoup tous les autres dans la naissance et la poursuite de carrière de la Recherche Scientifique, c'est le goût, l'attrait, la vocation, l'enthousiasme, et je dirai même la passion pour la Recherche.

Ceci évoque immédiatement l'envolée de la péroraison du discours de notre confrère Roger Heim : « Il n'y a pas de Recherche sans vocation et la vocation pour la Recherche sort de l'être humain comme une incandescence dans la braise d'un foyer ».

Récemment encore [2] sous cette même Coupole, une autre voix éloquente, celle du Directeur de l'Académie française, S. E. André François-Poncet proclamait dans son discours sur les Prix de Vertu : « La Jeunesse cherche des modèles qui l'exaltent et qu'elle ait envie d'imiter, et c'est appauvrir dangereusement une Société que de ne rien offrir à ses meilleurs éléments qui soit de nature à contenter leur soif d'idéalisme ».

Aussi pour — je ne dirai pas « créer » les vocations scientifiques — mais les éveiller ou les révéler, il me paraît désirable, dans l'enseignement, d'introduire l'histoire des grandes découvertes scientifiques et des grands savants avec citation de pages choisies de leurs écrits (et il en est de

passionnantes et émouvantes), ceci au même titre et avec les mêmes effets que ce qui a lieu déjà à l'égard des événements et des acteurs des guerres et des révolutions.

C'est un nouveau vœu que j'exprime en terminant et que, je pense, vous voudrez bien approuver.

(1) *Voir* André Gillois, *Les Grandes Familles de France*, p. 216.
(2) Séance du 16 décembre 1958 à l'Académie française.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le calcul différentiel et intégral sur une variété analytique complexe.* Note (*) de M. **Jean Leray**.

Nous énonçons *les propriétés* des classes de cohomologie antérieurement notées $d^{p+\dots+r}[\omega]/ds_1^{1+p}\wedge\dots\wedge ds_m^{1+r}|_{(S,S')}$. Nous notons $\partial^{p+\dots+r}[\varpi]/\partial s_1^p\dots\partial s_m^r|_{(S,S')}$ certaines d'entre elles, qui ont *les propriétés formelles des dérivées partielles* des fonctions. Nous déterminons certaines autres par *la formule de Cauchy-Fantappiè*. Enfin nous les employons à l'étude des *intégrales, fonctions d'un paramètre*.

Nous conservons les notations et définitions d'une Note antérieure (2).

1. Les propriétés de $d^{p+\dots+r}[\omega]/ds_1^{1+p}\wedge\dots\wedge ds_j^{1+q}\wedge\dots\wedge ds_m^{1+r}|_{(S,S')}$ résultent immédiatement de cette Note : ce symbole est défini quand $\omega(x, y)$ est une forme différentielle de x, régulière près de $y\in S$ et que

$$\varphi(x)=\frac{\omega(x,y)}{s_1(x,y)^{1+p}\dots s_j(x,y)^{1+q}\dots s_m(x,y)^{1+r}}$$

est une forme de x, définie au voisinage de S, *fermée*, *nulle sur* S', indépendante de y; ce symbole représente une classe de cohomologie, à supports arbitraires, à coefficients numériques complexes, de S rel. S'; cette classe ne dépend que de φ, S, S'; son degré est $d^0(\omega)-m$; elle est multipliée par -1 quand on permute deux des symboles ds_j^{1+q}; si $p\leqq P, \dots, r\leqq R$,

$$\frac{d^{p+\dots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\dots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S,S')}=\frac{p!\dots r!}{P!\dots R!}\,\frac{d^{P+\dots+R}[s_1^{P-p}\dots s_m^{R-r}\omega]}{ds_1^{1+P}\wedge\dots\wedge ds_m^{1+R}}\bigg|_{(S,S')};$$

$$\frac{d^{p+\dots+q+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\dots\wedge ds_{m-1}^{1+q}\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S,S')}=r!\,\text{Rés}\,\frac{d^{p+\dots+q}}{ds_1^{1+q}\wedge\dots\wedge ds_{m-1}^{1+q}}\left(\frac{\omega}{s_m^{1+r}}\right)\bigg|_{(S_1\cap\dots\cap S_{m-1}-S_m,\,S')}.$$

Si $\psi(x)$ est une forme fermée régulière sur X et si $h^*(X)$ est sa classe de cohomologie, alors

$$\frac{d^{p+\dots+r}[\omega\wedge\psi]}{ds_1^{1+p}\wedge\dots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S,S')}=\frac{d^{p+\dots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\dots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S,S')}.h^*(X).$$

Soit $p^\star$, $i^\star$, $\partial^\star$ le triplet exact de la cohomologie relative [(²), n° 5];

$$\begin{array}{ccc} H^\star(S, S') & & \\ {\scriptstyle i^\star}\downarrow & \nwarrow{\scriptstyle p^\star} & \\ H^\star(S\cap S'', S') & \overset{\partial^\star}{\to} & H^\star(S, S''\cup S') \end{array}$$

on a

$$p^\star \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S, S''\cup S')} = \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S, S')};$$

$$i^\star \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S, S')} = \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S\cap S'', S')};$$

$$(1)\quad \partial^\star \frac{d^{p+\ldots+r-m}[\varpi]}{ds_1^p\wedge\ldots\wedge ds_m^r}\bigg|_{(S\cap S'', S')} = (-1)^m \frac{d^{p+\ldots+r}}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\left[\frac{s_1\ldots s_m}{p\ldots r}\left(d\varpi - p\frac{ds_1}{s_1}\wedge\varpi - \ldots - r\frac{ds_m}{s_m}\wedge\varpi\right)\right]_{(S, S''\cup S')}$$

si $\varpi(x, y)$ est une forme de x, régulière près de $y\in S$ et si $\varpi(x, y)/s_1(x, y)^p\ldots s_m(x, y)^r$ est une forme indépendante de y, *fermée sur* S'', *nulle sur* S'. Enfin, si f est une application d'une autre variété analytique complexe $X^\star$ dans X et si $f^\star$ est l'application réciproque, qui transforme variétés, formes et classes de cohomologie de X en variétés, formes et classes de $X^\star$, on a

$$f^\star\left[\frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S, S')}\right] = \frac{d^{p+\ldots+r}[f^\star\omega]}{d(f^\star s_1)^{1+p}\wedge\ldots\wedge d(f^\star s_m)^{1+r}}\bigg|_{(f^\star S, f^\star S')}$$

si les $f^\star S_i$, $f^\star S'_j$ sont régulières, en position générale.

2. Cas où les S_i ont des équations globales. — Limitons-nous aux définitions et aux formules les plus simples, dont l'intérêt est de relier les définitions précédentes au calcul différentiel classique.

Cas $m=1$. — Soit $\varpi(x)$ une forme régulière sur X, telle que $ds(x)\wedge d\varpi(x)=0$; définissons

$$\frac{d^p\varpi}{ds^p}\bigg|_{(S, S')} = \frac{d^p[ds\wedge\varpi]}{ds^{1+p}}\bigg|_{(S, S')} = \frac{d^{p-1}[d\varpi]}{ds^p}\bigg|_{(S, S')}$$

l'égalité des deux derniers termes résultant de la relation

$$p\,!\,s^{-1-p}\,ds\wedge\varpi\sim(p-1)\,!\,s^{-p}\,d\varpi.$$

Cas $m>1$. — Soit $\varpi(x)$ une forme régulière sur X, telle que

$$(2)\qquad ds_1(x)\wedge\ldots\wedge ds_m(x)\wedge d\varpi(x)=0;$$

définissons de même, quels que soient $p, \ldots, r\geq 0$, la classe de cohomologie, de degré $d^0(\varpi)$:

$$\frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial s_1^p\ldots\partial s_m^r}\bigg|_{(S, S')} = \frac{d^{p+\ldots+r}[ds_1\wedge\ldots\wedge ds_m\wedge\varpi]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\bigg|_{(S, S')};$$

cette classe ne change pas quand on permute $\partial s_1^p, \ldots \partial s_m^r$.

Les propriétés de ces classes de cohomologie résultent aisément de la construction de Gelfand et Šilov. Si $\varpi(x)$ et $\pi(x)$ vérifient (2), on a *la formule de Leibnitz* :

$$\left.\frac{\partial^{\mathrm{P}+\ldots+\mathrm{R}}[\varpi \wedge \pi]}{\partial s_1^{\mathrm{P}} \ldots \partial s_m^{\mathrm{R}}}\right|_{(\mathrm{S},\mathrm{S}')} = \sum_{\substack{0 \leq p \leq \mathrm{P} \\ \cdots \\ 0 \leq r \leq \mathrm{R}}} \frac{\mathrm{P}!}{p!(\mathrm{P}-p)!} \cdots \frac{\mathrm{R}!}{r!(\mathrm{R}-r)!} \left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial s_1^{p} \ldots \partial s_m^{r}}\right|_{(\mathrm{S},\mathrm{S}')} \left.\frac{\partial^{\mathrm{P}-p+\ldots+\mathrm{R}-r}[\pi]}{\partial s_1^{\mathrm{P}-p} \ldots \partial s_m^{\mathrm{R}-r}}\right|_{(\mathrm{S},\mathrm{S}')}.$$

On a la formule du changement de variables : soient

$$t_1(s_1, \ldots, s_m), \quad \ldots, \quad t_m(s_1, \ldots, s_m)$$

m fonctions analytiques, telles que

$$\frac{\mathrm{D}(t)}{\mathrm{D}(s)} \neq 0 \qquad \text{pour} \quad s_1 = \ldots s_m = 0;$$

$$\left.\frac{\partial^{\mathrm{P}+\ldots+\mathrm{R}}[\varpi]}{\partial s_1^{\mathrm{P}} \ldots \partial s_m^{\mathrm{R}}}\right|_{(\mathrm{S},\mathrm{S}')} = \sum_{\substack{0 < p+\ldots+r \leq \\ \mathrm{P}+\ldots+\mathrm{R}}} \mathrm{C}_{\mathrm{P},\ldots,\mathrm{R}}^{p,\ldots,r} \left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial t_1^{p} \ldots \partial t_m^{r}}\right|_{(\mathrm{S},\mathrm{S}')};$$

les nombres complexes $\mathrm{C}_{\mathrm{P},\ldots,\mathrm{R}}^{p,\ldots,r}$ ne dépendant que de l'allure des fonctions $t_i(s_1, \ldots, s_m)$ pour $s_j = 0$: ce sont les coefficients de la formule analogue du calcul différentiel classique. En effet :

Cas où $\varpi(x)$ est de degré nul et S′ *vide.* — L'hypothèse (2) signifie que $\varpi(x) = \mathrm{F}[s_1(x), \ldots, s_m(x)]$; on voit aisément que

$$\left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial s_1^{p} \ldots \partial s_m^{r}}\right|_{(\mathrm{S})} \text{ est le produit du nombre } \left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}\mathrm{F}[s_1, \ldots, s_m]}{\partial s_1^{p} \ldots \partial s_m^{r}}\right|_{s_1 = \ldots s_m = 0}$$

par la classe de cohomologie unité de S.

3. La formule de Cauchy-Fantappiè ([3]) permet de calculer quelques résidus. Notons : X un domaine convexe d'un espace affin complexe de dimension l; Ξ l'espace vectoriel de ses fonctions linéaires, numériques complexes; $\Xi^\star$ l'espace de ses variétés planes de codimension 1 : $\Xi^\star$ est un espace projectif complexe de dimension l, image de Ξ. La valeur de $\xi \in \Xi$ en $x \in \mathrm{X}$ est notée $\xi . x = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \ldots + \xi_l x_l$, $(x_1, \ldots, x_l)$ étant les coordonnés de x, $(\xi_0, \ldots, \xi_l)$ celles de ξ. Sur $\Xi^\star$, près de $\xi^\star$, image de $\xi = (\xi_0, \ldots, \xi_l)$, si $\xi_i \neq 0$, on utilise les coordonnées locales $(\xi_0/\xi_i, \ldots, \xi_l/\xi_i)$. Notons

$$\omega(x) = dx_1 \wedge \ldots \wedge dx_l,$$

$$\omega^\star(\xi) = \sum_{k=0}^{l} (-1)^k \xi_k \, d\xi_0 \wedge \ldots \wedge d\xi_{k-1} \wedge d\xi_{k+1} \wedge \ldots \wedge d\xi_l;$$

puisque $\xi_0^{l+1}\, d(\xi_1/\xi_0) \wedge \ldots \wedge d(\xi_l/\xi_0) = \omega^\star(\xi)$, $g(\xi)\omega^\star(\xi)$ est une forme différentielle de $\Xi^\star$ si g est homogène de degré $-l-1$. Donnons-nous un

point $y \in X$; considérons la variété plane P et la quadrique Q de $\Xi^* \times X$ que décrit le point (ξ^*, x) de $(\Xi^* \times X)$ quand

$$P : \ \xi.y = 0; \qquad Q : \ \xi.x = 0.$$

Quand ξ^* décrit la variété plane y^* de Ξ^* d'équation

$$y^* : \ \xi.y = 0,$$

munie de son orientation naturelle, alors (ξ^*, y) décrit un cycle compact de $P \cap Q$; nous noterons sa classe d'homologie $(-1)^{l(l-1)/2} h(P \cap Q)$; c'est une base du sous-groupe de $H_c(P \cap Q)$ de dimension $2l - 2$. Soit enfin $f(x)$ une fonction holomorphe sur X; la formule de Cauchy-Fantappiè et la formule du résidu donnent

$$(3) \qquad f(y) = \frac{1}{(2\pi i)^{l-1}} \int_{h(P \cap Q)} \frac{d^{l-1}[f(x)\,\omega^*(\xi) \wedge \omega(x)]}{d(\xi.x) \wedge [d(\xi.y)]^l};$$

la classe de cohomologie figurant sous le signe $\int$ est donc $(2\pi i)^{l-1} f(y)$ fois la classe de base.

Soient p et ∂ les deux homomorphismes, appartenant à deux triplets différents d'homologie relative

$$p : \ H_c(P \cap Q) \to H_c(P \cap Q, S); \qquad \partial : \ H_c(P, Q \cup S) \to H_c(P \cap Q, S);$$

de (1) et (3) résulte que, s'il existe $h(P, Q \cup S) \in H_c(P, Q \cup S)$ tel que

$$\partial h(P, Q \cap S) = p h(P \cap Q);$$

alors

$$(4) \qquad f(y) = \frac{1}{(2\pi i)^{l-1}} \int_{h(P, Q \cup S)} \frac{d^l[f(x)\,\omega^*(\xi) \wedge \omega(x)]}{[d(\xi.z)]^{1+l}}.$$

4. Dérivation d'une intégrale, fonction d'un paramètre. — Reprenons les notations de ([2]), en supposant que $m = 1$ et que $S = S_1$ dépende d'un paramètre $t \in T$, dont S' et ω ne dépendent pas. Limitons-nous ici au cas où S appartient à une série *linéaire* de sous-variétés : son équation locale $s(x, y, t) = 0$ est linéaire en t; nous supposerons $s(x, y, t)/s(x, y, t')$ indépendant de y.

Soit $\omega(x, y)$ une forme régulière de $x \in X$, nulle sur S', telle que $\omega(x, y)\, s(x, y, t)^{-q}$ soit une forme *fermée* de $x \in X - S$, indépendante de y; $s^{-1} ds \wedge \omega$ est donc, pour $dy = dt = 0$, indépendante de t, si $q \neq 0$; nous supposons cela encore vrai pour $q = 0$.

Soient $h(X, S \cup S')$ et $h(S, S')$ des classes d'homologie à supports compacts, de $(X, S \cup S')$ et (S, S') variant continûment avec t;

$$\dim(X, S \cup S') = d^0(\omega); \qquad \partial : \ H_c(X, S \cup S') \to H_c(S, S'); \qquad \dim h(S, S') = d^0(\omega) - 1.$$

Soit P un polynome homogène de degré p. On a *les formules de dérivation*,

$$(5)\qquad \mathrm{P}\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\int_{h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\frac{[-s(x,y,t)]^{-q}}{(-q)!}\,\omega(x,y)$$

$$=\int_{h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\mathrm{P}(-s_t)\frac{[-s]^{-p-q}}{(-p-q)!}\,\omega \qquad \text{si } p\leqq -q;$$

$$=\int_{\partial h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\frac{d^{p+q-1}[\mathrm{P}(-s_t)\,\omega]}{ds^{p+q}} \qquad \text{si } 0<-q<p;$$

$$(6)\qquad \mathrm{P}\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\int_{h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')}\frac{d^{q-1}[\omega]}{ds^{q}}=\int_{h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')}\frac{d^{p+q-1}[\mathrm{P}(-s_t)\,\omega]}{ds^{p+q}} \qquad \text{si } 0<q.$$

5. Ramification d'une intégrale, fonction d'un paramètre. — Les points t tels que S ait un point singulier constituent l'enveloppe des sous-variétés planes de T d'équation $s(x, y, t)=0$. Soit K l'ensemble de ceux des points de cette enveloppe tels que S soit en position générale par rapport à S′ et ait un seul point singulier, y, où

$$s_x(x,y,t)=0,\qquad s_t(x,y,t)\neq 0,\qquad \mathrm{Hessien}_x[s(x,y,t)]\neq 0 \qquad \text{pour } x=y.$$

K est une sous-variété analytique de T, de codimension 1, d'équation

$$\mathrm{K}:\quad k(t)=0 \qquad [k_t\neq 0;\ k_t \text{ est parallèle à } s_t(y,y,t)].$$

Nous nous proposons d'étudier *près de* K l'intégrale

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathrm{J}(t)=\displaystyle\int_{h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\frac{[-s(x,y,t)]^{-q}}{(-q)!}\,\omega(x,y) & \text{si } q\leqq 0;\\[2ex] \mathrm{J}(t)=\displaystyle\int_{h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')}\frac{d^{q-1}[\omega]}{ds^{q}} & \text{si } q>0.\end{cases}$$

Théorème. — $\mathrm{J}(t)$ *est* holomorphe *sur* K *si* $d^0(\omega)\neq l$.

Supposons $d^0(\omega)=l$. Les sous-groupes de $\mathrm{H}_c(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')$ et $\mathrm{H}_c(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')$ qui s'annulent pour $t\in\mathrm{K}$ sont constitués par les multiples entiers des deux classes

$$e(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}') \quad \text{et} \quad e(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')=\partial e(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')$$

images de deux classes d'homologie qu'E. Picard a nommées évanouissantes :

$$e(\mathrm{V},\,\mathrm{S}) \quad \text{et} \quad e(\mathrm{V}\cap\mathrm{S})=\partial e(\mathrm{V},\,\mathrm{S}),$$

où V désigne un voisinage ouvert du point singulier qu'a S pour $t\in\mathrm{K}$; ces classes ont les dimensions respectives l et $l-1$; quand t décrit un lacet autour de K, $h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')$ et $h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')$ deviennent $h(\ldots)+ne(\ldots)$, l'entier n étant l'indice de Kronecker de

$$h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}') \quad \text{et} \quad e(\mathrm{V}\cap\mathrm{S}) \qquad \text{(S. Lefschetz)}$$

Définissons, quand $\mathrm{P}(k_t)\neq 0;\ p=d^0(\mathrm{P})$,

$$j_{\mathrm{P}}(t)=\int_{e(\mathrm{V},\,\mathrm{S})}\frac{[-s]^{p-q}}{(p-q)!}\,\frac{\omega}{\mathrm{P}(-s_t)} \qquad (q\leqq p);$$

$$j_{\mathrm{P}}(t)=\int_{e(\mathrm{V},\,\mathrm{S})}\frac{d^{q-p-1}}{ds^{q-p}}\,\frac{\omega}{\mathrm{P}(-s_t)} \qquad (p<q);$$

vu (5) et (6)

$$P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) j_{PQ}(t) = j_Q(t). \tag{8}$$

THÉORÈME. — *Si l est* impair

$$j_P(t)\,k(t)^{q-p-\frac{l}{2}} \quad \text{et} \quad J(t) - \frac{n}{2} j_1(t) \quad \textit{sont holomorphes sur } K.$$

Si l est pair, $j_P(t)$ *est* holomorphe *sur* K *et s'y annule* $p - q + (l/2)$ *fois;*

$$\textit{pour } q - \frac{l}{2} \leqq p, \quad J(t) - \frac{n}{2\pi i} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[j_P(t)\log k(t)] \quad \textit{est holomorphe sur } K.$$

La preuve utilise les propriétés et la définition très simple de e dues à I. Fáry [1].

6. LA DISTRIBUTION QUE DÉFINIT UNE INTÉGRALE, FONCTION D'UN PARAMÈTRE. — Appliquons le théorème précédent aux hypothèses que voici :

T et K sont des variétés analytiques *réelles; h* varie *continûment* en fonction de t, *même aux points de* K.

Si l est *impair,* il existe un entier $n(t)$, constant de chaque côté de K, tel que

$$J(t) - \frac{1}{2} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[n(t) j_P(t)] \qquad \left(q - \frac{l+1}{2} \leqq p\right) \tag{9}$$

soit holomorphe sur K; *la distribution* $P(\partial/\partial t)[n(t) j_P(t)]$ est indépendante du choix de P et est parfaitement déterminée par la donnée de h [vu (8) et l'inégalité imposée à p].

Si l est *pair,* il existe un entier constant n et un entier $N(t)$, constant de chaque côté de K, tels que

$$J(t) - \frac{n}{2\pi i} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[j_P(t)\log k(t)] - P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[N(t) j_P(t)] \qquad \left(q - \frac{l}{2} \leqq p\right) \tag{10}$$

soit holomorphe sur K; *la distribution*

$$\frac{n}{2\pi i} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[j_P(t)\log k(t)] + P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[N(t) j_P(t)]$$

est indépendante du choix de P et déterminée par la donnée de h, à l'addition près d'une fonction holomorphe sur K. D'où :

THÉORÈME. — *Il existe, près de* K, *une* distribution *unique* $J(t)$, *égale hors de* K *à la fonction* $J(t)$ *et telle que la distribution* (9) (l *impair*) *ou* (10) (l *pair*) *soit une fonction holomorphe sur* K. [*La distribution* $J(t)$ *est la fonction* $J(t)$ *si* $2q \leqq l + 1$]. *Convenons que l'intégrale* (7) *désigne cette distribution :* les formules de dérivation (5) *et* (6) *restent valables.*

Ces résultats permettent de poursuivre l'étude du problème de Cauchy [4].

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) I. FÁRY, *Ann. Math.*, 65, 1957, p. 35-37 et 47-53.

(2) J. LERAY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2253.

(3) J. LERAY, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 20, 1956, p. 589-590.

(4) J. LERAY, *Bull. Soc. Math.*, 85, 1957, p. 389-429; 86, 1958, p. 75-96; *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 953.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur les équations différentielles périodiques.* Note de M. **Arnaud Denjoy**.

Continuation de l'étude de l'équation périodique $dX/dz = F(X, z)$, $X = (x, y)$. Le tore méridien $C^2(0)$ du tore S^3 de l'espace U^4 à quatre dimensions étant représenté par le carré G_0 dans le plan $z = 0$ de U^3, et un domaine G_1 du plan $z = 1$ vérifiant le principe (p), on construit un réseau de trajectoires changeant G_0 en G_1.

Dans ma dernière Note (1), j'ai défini des domaines $G_{1,i}$ satisfaisant dans le plan $z = 1$ au principe (p). Nous devons montrer que les points N_1 de $G_{1,i}$ sont les extrémités d'arcs $t^1(N_0)$ intégrant un système différentiel $dX/dz = F(X, z)$. Nous étudierons la possibilité d'imposer à la liaison (N_0, N_1) diverses conditions remarquables.

1. Nous nous aidons des considérations suivantes :

Dans deux plans $z = c$, $z = d (c < d)$ soient $\Gamma(z = c)$ et $\Delta(z = d)$ deux ensembles décrits respectivement par les points $I(i, i', c)$, $J(j, j', d)$ se correspondant chacun à chacun, avec conservation des congruences par $(r, m, 0)$, enfin reliés par des arcs $\tau(I, J)$, disjoints et congruents en même temps que leurs extrémités. Nous dirons que ces arcs, décrits par le point $N(x, y, z)$, forment un *réseau normal*, si :

1° sur τ, z croît de c à d;

2° il y a variation continue de l'arc $\tau(I, J)$ avec I dans Γ (et J dans Δ), et de sa tangente avec x, y, z dans la bande $c \leqq z \leqq d$;

3° τ est, en ses extrémités I, J, orthogonal aux plans $z = c$, $z = d$.

Si $c = 0$, $\Gamma \equiv G_0$ parcouru par N_0, et $d = 1$, $\Delta \equiv G_1$ décrit par N_1, les $\tau(N_0, N_1)$ forment un volume où $F_1 = dx/dz$, $F_2 = dy/dz$, donc $dX/dz = F(X, z)$, sont définis en chaque point. Ces fonctions sont périodiques par $(0, 1, 0)$ et $(1, 0, 0)$ sur la frontière de ce volume, nulles pour $z = 0$, $z = 1$, donc prolongeables dans tout l'espace U^3 par les translations (r, m, q). Le réseau normal $\tau(N_0, N_1)$ définit donc une équation $dX/dz = F$ périodique.

Si $c < d < g$, et si dans le plan $z = g$ un ensemble $\Delta(g)$, décrit par un point H, est en correspondance ponctuelle biuniforme avec Δ (et avec Γ), la réunion des deux réseaux normaux $\tau(I, J)$, $\tau(J, H)$ est un réseau normal d'arcs $\tau(I, H)$.

La substitution de $(z - c')/(d' - c')$ à $(z - c)/(d - c)$ change le réseau normal joignant Γ à Δ en un réseau normal joignant les projections Γ', Δ' de Γ, Δ sur les plans $z = c'$, $z = d'$.

Il sera commode de ramener toute construction de réseaux normaux aux

plans extrêmes $z=0$, $z=1$. Un réseau sera souvent composé par un échelonnement de plusieurs réseaux se raccordant, chacun étant construit indépendamment avec les plans extrêmes $z=0$, $z=1$.

La solution se décompose en deux parties. D'abord, θ étant un nombre variant de 0 à 1, on définit dans un plan $z=g(\theta)$ variable ou non, un point $N(I, J, \theta)$ $[N(I, J, 0)\equiv I,\ N(I, J, 1)\equiv J]$ décrivant un ensemble

$$\Delta(\theta) \qquad [\Delta(0)=\Gamma,\ \Delta(1)=\Delta],$$

transformé topologique de Γ, et vérifiant toutes les conditions nécessaires de continuité simple ou différentielle par rapport à I (et J) et à θ.

Soit maintenant $X(\theta)$ le couple des coordonnées $x(\theta)$, $y(\theta)$ de $N(I, J, \theta)$. Le point $N[X(\theta), z]$, où θ est remplacé par $\sin^2(\pi z)/2$, décrit l'arc $\tau(I, J)$ d'un réseau normal reliant Γ à Δ, placés dans les plans extrêmes $z=0$ et $z=1$.

Mettons en œuvre ces idées.

2. Le point $N_1(x_1, y_1, 1)$ du plan $P(z=1)$ est rapporté aux axes A_1u_0, A_1v_0, $(u_0=x_1-\xi_1,\ v_0=y_1-\eta_1)$, $A_1(\xi_1, \eta_1, 1)$ étant l'extrémité de l'arc $t^1(A_0)$. Les coordonnées curvilignes u_i, v_i relatives au domaine $G_{1,i}$ que nous voulons relier à G_0 se calculent à partir de u_0, v_0 par la suite des formules de transformation $[1\leqq k\leqq 1;\ f_k(t+1)=f_k(t),\ f_k(0)=0]$:

Si k est impair : $u_k=u_{k-1}$, $v_k=v_{k-1}-f_k(u_{k-1})$;

Si k est pair : $u_k=u_{k-1}-f_k(v_{k-1})$, $v_k=v_{k-1}$.

Mais inversement les formules se résolvent en

$$k \text{ impair : } \quad u_{k-1}=u_k, \qquad v_{k-1}=v_k+f_k(u_k);$$
$$k \text{ pair } \quad : \quad u_{k-1}=u_k+f_k(v_k), \qquad v_{k-1}=v_k.$$

Dès lors, les coordonnées curvilignes u_i v_i d'un point N_1 étant données [et particulièrement pour les points du domaine $G_{1,i}: 0\leqq(u_i \text{ et } v_i)\leqq 1$] on obtient par la décroissance de k, de i à 1, les coordonnées cartésiennes $a_i=u_0(u_i, v_i)$ et $b_i=v_0(u_i, v_i)$ de N_1 par rapport aux axes A_1u_0, A_1v_0.

Si nous multiplions tous les f_k par un même nombre θ, nous obtenons (dans le plan $z=1$) un domaine $G_{1,i}(\theta)$ du type de $G_{1,i}\equiv G_{1,i}(1)$; u_i et v_1 deviennent $u_i(\theta)$, $v_i(\theta)$, avec les coordonnées cartésiennes $a_i(\theta)$, $b_i(\theta)$. Faisons tendre θ vers 0. Si u_0, v_0 sont invariables, $u_i(\theta)$, $v_i(\theta)$ tendent vers u_0, v_0. Si u_i, v_i sont laissés fixes, $a_i(\theta)$, $b_i(\theta)$ tendent vers u_i, v_i, et il en est de même de $\theta\xi_1+a_i(\theta)$ et $\theta\eta_1=b_i(\theta)$.

Supposons les $f_k(t)$ douées de dérivées continues. L'ensemble $\Delta=G_{1,i}$ est, par une transformation topologique vérifiant les conditions de continuité exigées, changé en $\Gamma[(0\leqq(x \text{ et } y)\leqq 1,\ z=1]$. En remplaçant θ par $\sin^2(\pi z)/2$, nous obtenons un réseau normal d'arcs $\tau(N_0, N_1)$, joignant le point $N_0(u_i, v_i, 0)$ de G_0 au point $N_1(\xi_i+a_i,\ \eta_1+b_i,\ 1)$ de $G_{1,i}$.

3. Dans le plan $z=1$, soit un domaine G_1 vérifiant le principe (p). Supposons les points $N_1(x_1, y_1, 1)$ de G_1 liés aux points $N_0(x_0, y_0, 0)$ de G_0 par les

arcs $t^1(N_0)$ des trajectoires $t(N_0)$ intégrant un couple d'équations connues $dX/dz = F(X, z)$. On peut déduire de ces données de nouvelles liaisons (N_0, N_1) satisfaisant à des conditions posées *a priori*.

D'abord on convertira (s'il ne l'est déjà) le système $t^1(N_0)$ en un réseau normal $\tau(N_0, N_1)$ intégrant $dX/dz = F[X, \sin^2(\pi z)/2] \sin \pi z$. Puis on remontera la base de ce réseau de G_0 au carré $\Delta(d)$ formé des points (u, v, d) où u et v ont les valeurs x_0, y_0 des coordonnées de N_0 initialement lié à N_1. On a le réseau $\tau(\nu, N_1)$ et l'équation correspondante pour $d \leqq z \leqq 1$. Avec un réseau normal approprié $\tau(N_0, \nu)$ (les coordonnées variables de N_0 reprennent leurs noms x_0, y_0), on établit par le réseau normal $\tau(N_0, N_1) = \tau(N_0, \nu) + \tau(\nu, N_1)$ la liaison (N_0, N_1) satisfaisant aux conditions posées, et en même temps l'équation vérifiée dans la zone $0 \leqq z \leqq d$.

Soit donnée, entre les points $\nu_0(x_0, y_0, 0)$ de $\Gamma = \Delta(0)$ et $\nu_1(x_1, y_1, 1)$ de $\Delta = \Delta(1)$, une correspondance ne changeant pas les abscisses $(x_0 = x_1)$, tandis que y_0 et y_1 croissent ensemble pour chaque valeur invariable de x_0. Les segments rectilignes $\nu_0\nu_1[x_0, (1-\theta)y_0 + \theta y_1, z]$ pour $\theta = z$, sont disjoints. On en tire le réseau normal $\tau(\nu_0, \nu_1)$. Rappelons $\Delta(d) = G_0(d)[0 \leqq (x \text{ et } y) \leqq 1, z = d]$.

Supposons que, pour $0 \leqq x \leqq 1$, à certaines lignes données dans Γ, $y = y_{0,k}(x)$ $(0 \leqq k \leqq m)$, avec $y_{0,0}(x) = 0$, $y_{0,m}(x) = 1$, $y_{0,k}(x)$ croissant avec k, et en outre $y_{0,k}(0) = y_{0,k}(1)$ $y'_{0,k}(0) = y'_{0,k}(1)$, il corresponde dans Δ des lignes $y = y_{1,k}(x)$, vérifiant les mêmes conditions que les $y_{0'k}(x)$. Nous supposons toutes ces fonctions douées de dérivées premières continues. Le problème de préciser et compléter la correspondance ν_0, ν_1 est évidemment très indéterminé. Décidons : $x_1 = x_0$, quel que soit x_0, et, afin d'assurer la continuité de la dérivée de y_1 en y_0, sur le segment $y_{0,k-1}(x) \leqq y_0(x) \leqq y_{0,k}(x)$ $(1 \leqq k \leqq m)$, faisons $y_1(x)$ linéaire en $\sin^2[\pi(y_0 - y_{0,k-1})/2(y_{0,k} - y_{0,k-1})]$. Dès lors le problème posé vient d'être résolu.

Soit donnée la correspondance entre k points $\nu_0^k(x_0^k, y_0^k, 0)$ intérieurs à Γ et k points $\nu_1^k(x_1^k, y_1^k, 1)$ intérieurs à $\Delta(1 \leqq k \leqq m-1)$. Nous supposons les y_0^k croissants avec k, les x_0^k inégaux, de même qu'entre eux respectivement les x_1^k et les y_1^k.

Pour $0 \leqq x \leqq 1$, traçons dans Γ les segments $y \equiv y_{0,k}(x) \equiv y_0^k$, avec $y_{0,0}(x) = 0$, $y_{0,m}(x) \equiv 1$. Nous posons $y_{1,0}(x) \equiv 0$, $y_{1,m}(x) \equiv 1$. Dans Δ nous pouvons évidemment tracer une ligne $y(x) = y_{1,1}(x)$ $[y_{1,1}(0) = y_{1,1}(1);$ $y'_{1,1}(0) = y'_{1,1}(1)]$ passant par ν_1^1, laissant au-delà d'elle (vers les $y > 0$) tous les ν_1^k pour $k > 2$ et limitant avec $y_{1,0} = 0$ une aire égale à $y_{0,1}$ (pour préparer éventuellement entre Γ et Δ une correspondance conservant les aires).

Ensuite, de proche en proche, nous traçons dans Δ la ligne $y = y_{1,k}(x)$ $[y_{1,k}(0) = y_{1,k}(1);$ $y'_{1,k}(0) = y'_{1,k}(1)]$ passant par ν_1^k et laissant entre cette ligne et la précédente une aire égale à $y_{0,k} - y_{0,k-1}$. Par la solution du dernier problème traité, nous obtenons un réseau normal appliquant Δ sur Γ, chacun des arcs étant dans un plan $x = x_0$, et les $\nu_1^k(x_1^k, y_1^k, 1)$ étant venus en des points $(x_1^k, y_0^k, 0)$, En remontant la base du réseau de Γ à $\Delta(d)(d < 1)$, en

échangeant le rôle des x et des y, on forme un réseau où les arcs restent dans des plans $y=y_0$. Après cette seconde étape les ν_1^k de Δ sont venus sur les ν_0^k de Γ.

4. Supposons le domaine G_1 du plan $z=1$ lié par un réseau normal connu $\tau(\nu, N_1)$ aux points $\nu(u, v, d)$ du carré $\Delta(d)$ $(0<d<1)$. Considérons la division du plan $z=1$ par les carrés congruents à G_0. [Le nombre de ces carrés pour lesquels $G_{1,i}$ empiète est sensiblement le même que pour les carrés congruents à $G_{1,0}$, soit $(q_1+q_3+\ldots)(q_2+q_4+\ldots)$ les indices ne dépassent pas i et le dernier terme est égal au nombre des entiers utilisés]. Soit $\gamma_1(r, m)$ la partie commune à G_1 et à l'un de ces carrés, congru à G_0 par $(r, m, 1)$; $\gamma_1(r, m)$ est congru à $\gamma_0(r, m)$ dans G_0. Les $\gamma_0(r, m)$ n'ont pas de points intérieurs communs et leur réunion forme G_0 ; $\gamma_1(r, m)$ est composé de points $N_1^{r,m}$, de coordonnées $x_1^{r,m}$, $y_1^{r,m}$, 1. Dans G_0, $\gamma_0(r, m)$ est formé des points $N_0^{r,m}$, de coordonnées $x_0^{r,m}=x_1^{r,m}-r$, $y_0^{r,m}=y_1^{r,m}-m$ et o.

D'autre part, les points $\nu^{r,m}(u^{r,m}, v^{r,m}, 1)$ liés aux $N_1^{r,m}$ par le réseau $\tau(\nu^{r,m}, N_1^{r,m})$ donnent dans $\Delta(d)$ un ensemble $\delta(r, m)$. Dans chacun des $\delta(r, m)$ prenons un point particulier $\nu^{r,m}$ de façon que tous les $u^{r,m}$ d'une part, tous les $v^{r,m}$ d'autre part soient différents, ainsi que les abscisses $x_0^{r,m}$ et les ordonnées $y_0^{r,m}$ des $N_0^{r,m}$ congruents aux $N_1^{r,m}$ liés aux $\nu^{r,m}$ choisis. Nous savons former le réseau normal reliant $\Delta(d)$ à G_0, de façon que $\nu^{r,m}$ vienne en $N_0^{r,m}$. Les deux points extrêmes de l'arc $\tau(N_0^{r,m}, \nu^{r,m})+\tau(\nu^{r,m}, N_1^{r,m})$ étant congrus, la trajectoire $T(M_0^{r,m})$ sur S^3 est un cycle. La solution correspondante $X(z)=f(z, X_0^{r,m}, 0)$ est périodique, x, y s'accroissent de r, m quand z s'augmente de 1. Le vecteur N_0N_n/n, indépendamment de n, et sa limite (pour n infini) sont $(r, m, 1)$. Les limites sont distinctes pour ces divers cycles.

5. On peut choisir des $N_0^{r,m}$ sur le côté de G_0, sur AB et AC. Les lignes λ_1, μ_1 parcourues de A_1 à B_1, de A_1 à C_1 coupent les droites $y=m$ et $x=r (z=1)$, respectivement, en des successions de points dont les abscisses (les ordonnées) [toutes comprises dans un intervalle de longueur inférieure à 1, en vertu du principe (p)] ont pour parties fractionnaires des nombres $x_0^{r,m}(y_0^{r,m}=0)$ ou $y_0^{r,m}(x_0^{r,m}=0)$. Si une collection de ceux-ci croît (dans le déplacement de N_1 sur λ_1, sur μ_1) on assujettira la correspondance (N_0, N_1) à lier ensemble les $N_0^{r,m}(x_0^{r,m}, 0, 0)$ ou $(0, y_0^{r,m}, 0)$ et les $N_1^{r,m}$ conjointement distingués, les $N_0^{r,m}$ sur AB, sur AC, les $N_1^{r,m}$ sur λ_1, sur μ_1.

Si $G_1=G_{1,2}$, et si $f_1(t)$ [si $f_2(t)$] sont positives avec un seul maximum, le plus grand entier inférieur à lui étant q_1-1 (et q_2-1) $\lambda_{1,2}$ coupe q_1-1 droites $y=m$ ($\mu_{1,2}$ coupe q_2-1 droites $x=r$), en $2(q_1-1)$ [en $2(q_2-1)$] points d'abscisses (d'ordonnées) croissantes avec le déplacement de N_1 sur $\lambda_{1,2}$ (sur $\mu_{1,2}$), et comprises dans un intervalle de longueur 1. Les q_1-1 (les q_2-1) premières ou les (q_1-1) [les (q_2-1)] dernières de leurs parties fractionnaires croissent et correspondent à des entiers m (ou r) distincts.

On interpole comme il a été dit la correspondance (N_0, ν), N_0 décrivant AB du BC, et $\nu(u, v, 1)$ décrivant les côtés $v=0$, $u=0$ de $\Delta(d)$. La périodicité

définit la correspondance sur les deux autres côtés de G_0, de $\Delta(d)$. Nous joignons normalement (dans les plans $y=0$ et 1, $x=0$ et 1), les couples N_0, ν homologues, ce qui nous donne $\nu(u, v, z_0)$ sur le contour de $\Delta(z_0) \equiv G_0(z_0)$ $(0 \leqq z_0 \leqq d)$, pour N_0 sur le contour de G_0. Pour toute valeur de z_0, $u(x, y)$ et $v(x, y)$ sont donnés pour $x=0$ et 1, $y=0$ et 1; ensuite leurs dérivées partielles en x et y doivent avoir les mêmes valeurs (comme u et v elles-mêmes) pour $u=0$ et $u=1$, pour $v=0$ et $v=1$. L'équation $D(u, v)/D(x, y)=1$, définissant la conservation des aires sur les $C^2(z)$ successifs, admet sans doute une solution (et peut-être une seule) remplissant toutes ces conditions.

A $\partial\theta/\partial\theta_0$ sur le tore simple correspond ici $dX/dX_0 = D(x, y)/D(x_0, y_0)$, dont le logarithme est $\int_{z_0}^{z} \operatorname{div} F\, dz$. X étant remplacé dans $\operatorname{div} F$ par $X = f(z, X_0, z_0)$. L'hypothèse de la conservation des aires (vérifiée si F dérive d'un potentiel en x et y, pour chaque z) est bien particulière. Elle correspondrait dans le cas du tore simple à la conservation des longueurs sur le méridien, donc à $d\theta/d\varphi = F(\varphi)$ périodique, le nombre rotationnel α étant $\int_0^1 F(\varphi)\, d\varphi$.

La conservation des aires dans les plans intermédiaires $(0 \leqq z \leqq d)$ n'est pas réalisée dans notre construction (3). Sans doute pourrait-on l'obtenir sans autre condition que la jonction réalisée des couples $\nu^{r,m}$, $N_0^{r,m}$.

6. L'étude des arcs $t^n(N_0)$ de $t(N_0)$, aboutissant à $N_n(z=n)$ implique l'itération $(n-1)$ fois de la liaison (N_0, N_1). Elle exige une définition très précise de celle-ci. Pour construire les réseaux réalisant de nouvelles hypothèses, on procédera ainsi. On relève en $\Delta(d')(0<d'<1)$ la base du dernier réseau obtenu, liant G_0 à G_1; $\gamma_1(r, m)$ est amené en $\delta^{r,m}(d')$ sur $\Delta(d')$. On joint maintenant $\Delta(d')$ à G_0 par des traits verticaux, (parallèles à Oz), dont persisteront définitivement ceux qui joignent $\nu^{r,m}(x_0^{r,m}, y_0^{r,m}, d')$ à $N_0^{r,m}$, congru à $N_1^{r,m}$; $\nu(u, v, d)$ est lié à $N_1(x_1, y_1, 1)$ par le réseau normal $\tau(v, N_1)$ et à $N_0(x_0, y_0, 0)$ par le trait vertical $x=u=x_0$, $y=v=y_0$; $\delta^{r,m}(d')$ est relié verticalement à $\delta^{r,m}(0)$, ce dernier ayant en commun avec $\gamma_0(r, m)$ le point $N_0^{r,m}$ et son entourage. Nous désignerons par $c(N, r)$ le cercle ayant son plan parallèle à Oxy, son centre en N et son rayon égal à r.

Prenons un des points cycliques $N_0^{r,m}$. Soit $\rho > 0$, moindre que la moitié de la distance de ce point à la frontière de l'ensemble $\gamma_0(r, m).\delta^{r,m}(0)$.

Si dist. $\nu\nu^{r,m} (= \text{dist. } N_0 N_0^{r,m}) \leqq r$, soit $g(r)$ le maximum de la distance $N_1 N_1^{r,m}$.

Si dist. $\nu\nu^{r,m} \geqq r$, soit $h(r)$ la minimum de la distance $N_1 N_1^{r,m}$; $g(r)$ et $h(r)$ croissent avec r, la correspondance (ν, N_1) étant uniforme dans les deux sens (et continue). Nous allons changer la liaison des cercles $c(\nu^{r,m}, \rho)$ et $c(N_0^{r,m}, \rho)$ par transformation radiale. A un point $N_0^{r,m} + r_0 e^{i\theta}$ correspondra un point $\nu^{r,m} + r e^{i\theta}$; de plus, r sera fonction $r(r_0)$ de r_0 seul. Le nouveau réseau normal joignant les deux cercles s'établira immédiatement.

Soit s vérifiant $s \leq \rho/2$ et $g(s/2) \leq \rho/2$. Pour $0 \leq r_0 \leq s$, nous faisons $r(r_0) = g(r_0/2)$; et, pour $s \leq r_0 \leq \rho$, $r(r_0)$ variera linéairement de $g(s/2)$ à ρ. Alors, si $r_0 \leq s$, la distance $N_1 N_1^{r,m}$ sera inférieure à $r_0/2$, et il en sera de même de la distance à $N_0^{r,m}$ du point de G_0 congruent (par r, m) à N_1. Par suite la distance $N_2 N_2^{r,m}$ sera inférieure à $r_0/4$, etc. Le cycle $T(N_0^{r,m})$ sera attractif.

Si $s' \leq \rho/2$ et $h(2s') \leq \rho/2$, en faisant, pour $0 \leq r_0 \leq s'$, $r(r_0) = h(2r_0)$, le cycle devient répulsif.

On pourrait, suivant une direction issue de $N_0^{r,m}$ avoir l'attraction, et la répulsion suivant la direction perpendiculaire; r serait fonction de r_0 et de θ, passant continûment de $g(r_0/2)$ à $h(2r_0)$. Et enfin, pour les divers $N_0^{r,m}$, on adopterait soit l'attraction ou la répulsion uniformément, soit des mélanges des divers types.

Le lecteur usera de ces indications pour construire des exemples réalisant des hypothèses variées.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1923.

ÉNERGIE ATOMIQUE. — *Sur l'utilisation de l'uranium naturel pour la propulsion sous-marine*. Note de M. **Francis Perrin**.

Mise au point relative à l'abandon de l'uranium naturel comme combustible nucléaire pour le générateur du premier sous-marin atomique français en construction, le Q 244.

La construction, en France, d'un sous-marin à propulsion atomique fut décidée en 1954 lorsque les études menées en collaboration entre la Marine Nationale et le Commissariat à l'Énergie Atomique firent apparaître la possibilité d'utiliser l'uranium naturel comme combustible nucléaire pour alimenter le réacteur d'un sous-marin dont les performances semblaient pouvoir être voisines de celles des premiers sous-marins atomiques américains.

Le *Nautilus* américain utilisait de l'uranium fortement enrichi en uranium 235 comme combustible, et de l'eau ordinaire pressurisée comme modérateur et fluide extracteur de chaleur, mais on pouvait considérer l'emploi d'uranium naturel en remplaçant l'eau ordinaire par de l'eau lourde, que nous pouvions acquérir en Norvège, tandis qu'il n'était pas alors possible d'obtenir d'aucun pays producteur de l'uranium enrichi utilisable pour la propulsion d'un navire de guerre, et que sa production en France n'était pas envisageable avant de nombreuses années.

Cependant, dès cette époque, les avantages de l'uranium enrichi pour la propulsion sous-marine étaient bien reconnus, et c'est pourquoi, tout en mettant en construction un sous-marin, le Q 244, devant être équipé d'un réacteur à uranium naturel, il fut décidé, dès le début de l'entreprise et

à la demande du Chef de l'Équipe marine, que le réacteur prévu pour le Q 244 devrait pouvoir être modifié pour recevoir de l'uranium enrichi.

On a dit que l'emploi d'uranium naturel conduisait à des dimensions de réacteur exigeant un très gros bâtiment risquant d'avoir peu de valeur militaire. En réalité, l'accroissement du diamètre du réacteur, d'un peu plus de 1 m, n'a que des répercussions secondaires sur les dimensions de la coque du sous-marin. C'est ainsi que le diamètre maximum du Q 244 et celui du *Nautilus* sont sensiblement égaux. C'est pour d'autres raisons, résultant de son programme, que le Q 244 a un tonnage supérieur, et pour juger de sa valeur militaire on doit savoir que, si parmi les sous-marins américains postérieurs au *Nautilus*, il en est de déplacements notablement inférieurs, il en est également de déplacements nettement supérieurs.

Les inconvénients véritables de la solution initialement retenue pour le Q 244 sont autres; ils étaient connus dès l'origine. Ce sont, d'une part, la formation de tritium dans l'eau lourde, rendant les moindres fuites dangereuses, et la gravité des conséquences d'une pollution éventuelle de l'eau lourde par de l'eau ordinaire du circuit secondaire d'autre part, la petitesse relative de la réactivité obtenue avec l'uranium naturel, même associé à l'eau lourde. Les inconvénients de la première catégorie imposent une construction particulièrement sûre des auxiliaires du réacteur, des tuyautages de fluide primaire et de leurs divers sectionnements. La faible réactivité rend plus difficiles les problèmes posés par l'empoisonnement par le xénon 135 à la suite d'un arrêt du réacteur suivant un fonctionnement à grande puissance; elle nécessite aussi le maintien de la masse d'eau lourde servant de modérateur à une température inférieure à celle de l'eau lourde servant de fluide primaire extracteur de chaleur, d'où une certaine complication, non prohibitive d'ailleurs, de l'installation; enfin, elle impose l'emploi de l'uranium sous forme métallique et non sous forme d'oxyde UO_2. Cette dernière sujétion expose à un accident grave en cas de rupture de la gaine de zirconium d'un élément combustible, l'uranium métal réagissant violemment sur l'eau sous pression à température élevée. Les études de métallurgie exécutées à ce sujet avaient progressé favorablement et le recours à l'oxyde, donc à de l'uranium au moins un peu enrichi en uranium 235, ne paraissait pas s'imposer de toute nécessité au moment où, dans le courant décembre 1957, est intervenu un nouvel élément qui a conduit à reconsidérer l'ensemble du projet.

Ce nouvel élément a été les perspectives ouvertes par l'amendement envisagé de la loi Mac Mahon régissant les échanges d'informations et de produits nucléaires entre les États-Unis et les autres pays. Selon ces perspectives, il apparaissait comme possible à notre pays d'obtenir de l'uranium enrichi utilisable comme combustible pour la propulsion de navires de guerre. Il semblait même que nous pourrions obtenir de l'ura-

nium hautement enrichi, permettant non seulement de substituer l'eau ordinaire à l'eau lourde et l'oxyde d'uranium au métal (pour cela un enrichissement à 4 ou 5 % d'uranium 235 suffit), mais encore de résoudre facilement les difficultés métallurgiques relatives aux cartouches de combustible.

C'est devant ces perspectives favorables et avant même que soient engagées les négociations relatives à la cession par les États-Unis d'uranium enrichi utilisable pour la propulsion navale militaire, qu'il fut décidé, sur la proposition commune du Chef de l'Équipe de la Marine Nationale et de celui de l'Équipe du Commissariat à l'Énergie Atomique responsables de la réalisation du Q 244, de suspendre la construction du réacteur tel qu'il était initialement prévu et d'orienter les études vers l'utilisation, pour la propulsion de ce bâtiment, d'uranium enrichi, qui doit d'ailleurs être produit en France dans quelques années par l'usine de séparation des isotopes de l'uranium dont le Gouvernement a décidé seulement l'an dernier la construction.

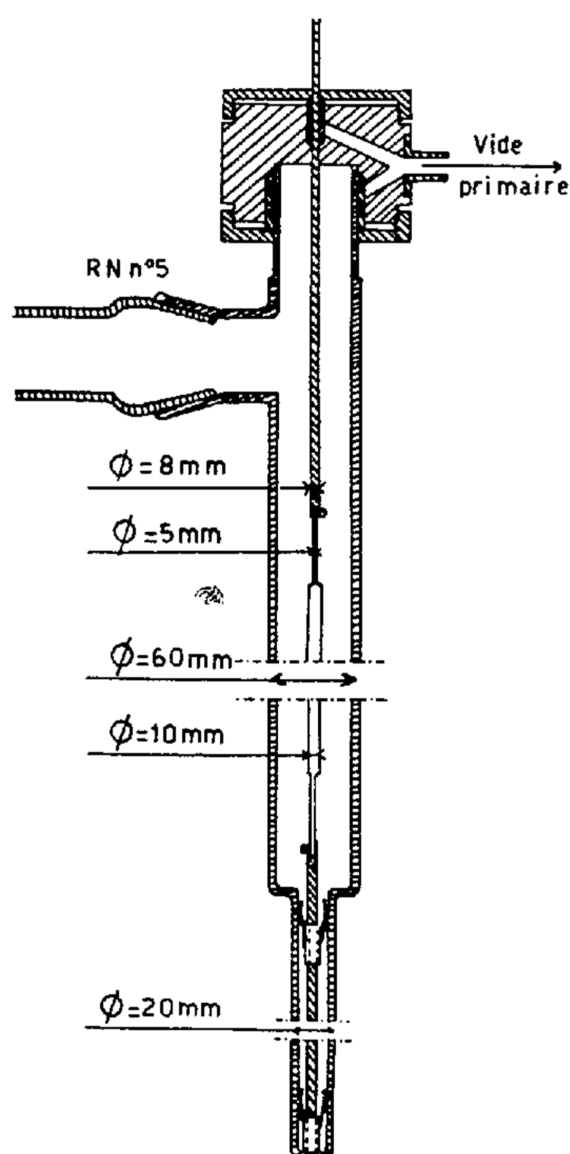
La décision d'utiliser de l'uranium enrichi pour le moteur du Q 244 ne résultait d'aucune constatation selon laquelle le projet initial n'aurait pas été réalisable, mais de la volonté de ne pas priver le Q 244 des avantages de divers ordres que permet l'emploi, devenu possible, d'uranium enrichi, avantages dont, conformément au programme établi en commun par la Marine et le Commissariat à l'Énergie Atomique dès 1954, il était prévu de faire bénéficier le deuxième sous-marin atomique à construire en France.

Il faut enfin noter que les études et réalisations faites depuis 1954 tant sous la direction du Commissariat à l'Énergie Atomique que sous celle de la Marine Nationale, en vue de la construction du réacteur à uranium naturel prévu initialement pour le Q 244, ainsi que de ses auxiliaires, n'ont pas été faites sans profit. Elles ont préparé efficacement, non seulement l'achèvement du Q 244, mais aussi la construction des futurs sous-marins atomiques français, notamment par le développement de technologies nouvelles et la création d'industries de production, comme celle du zirconium, indispensables pour ces réalisations.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la purification du zirconium par la méthode de la zone fondue verticale.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Langeron, Pierre Lehr, Philippe Albert** et **Georges Chaudron.**

La méthode de la zone fondue a permis aux auteurs de préparer un zirconium renfermant 8.10^{-6} de fer et 1.10^{-6} de nickel, ce qui correspond à des facteurs de purification respectifs de 100 et 20. Ce haut degré de purification est dû à la superposition du mécanisme de zone fondue et du traitement de fusion sous vide. La stabilité de la zone fondue verticale a été considérablement améliorée dans le cas du zirconium en effectuant le déplacement de la zone de haut en bas.

Au cours de nos études métallographiques sur le zirconium nous avons constaté la très grande influence des impuretés sur certaines propriétés,



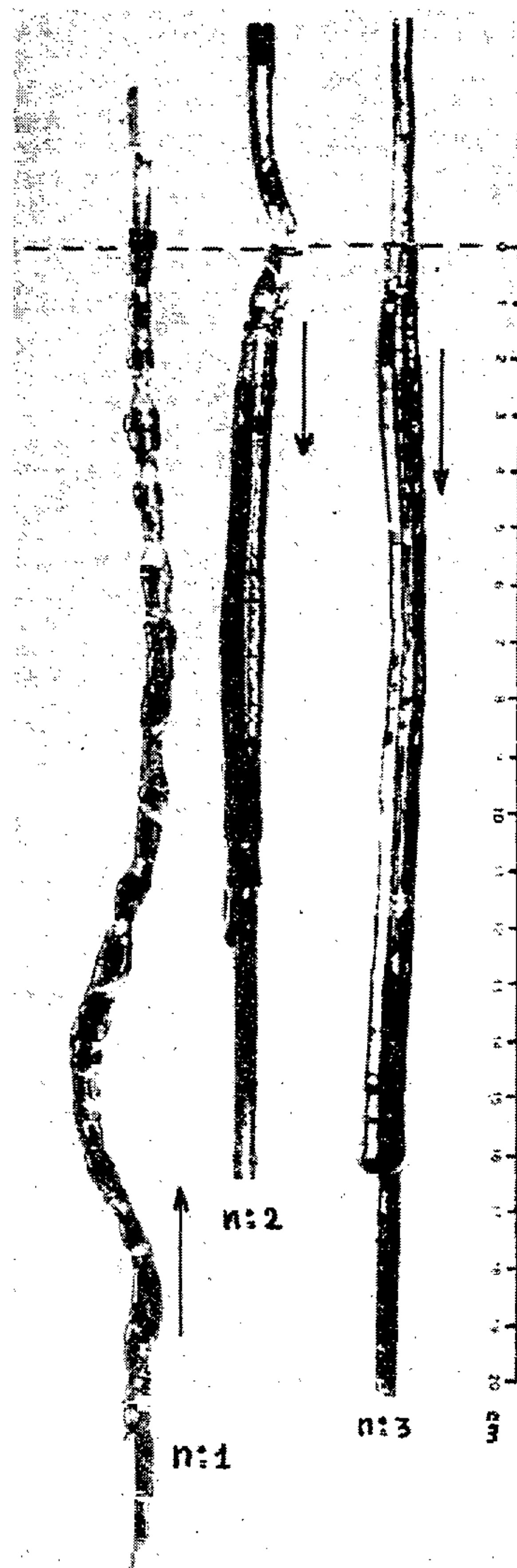


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental de « zone fondue ».

Fig. 2. — Aspect de quelques barreaux ayant subi la « zone fondue » :
n° 1 : 4 passages;
n° 2 : 12 passages;
n° 3 : 20 passages.
Les flèches indiquent le sens du déplacement de la zone.

telles que la croissance de gros cristaux (¹) et la transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Sur les courbes dilatométriques la transformation est toujours

étalée sur un certain domaine de température quel que soit le zirconium utilisé. Une des impuretés essentielles est le fer : celui-ci est soluble en phase β mais il précipite au cours de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, sous forme du composé $ZrFe_2$, le long des aiguilles de la phase α (2).

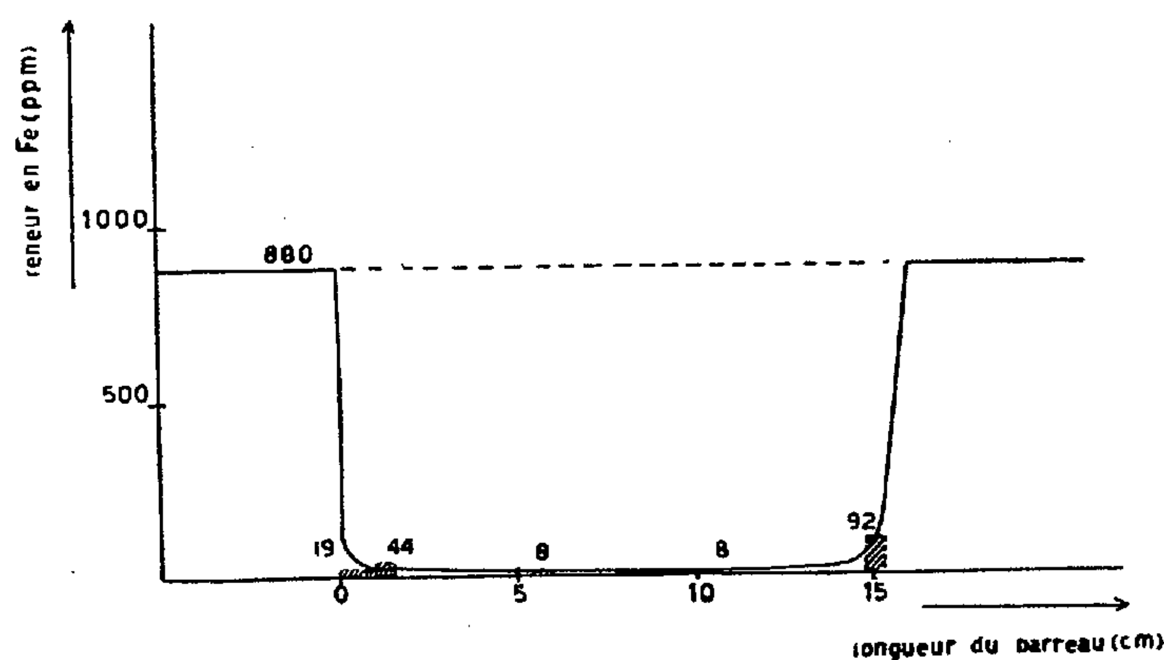


Fig. 3.

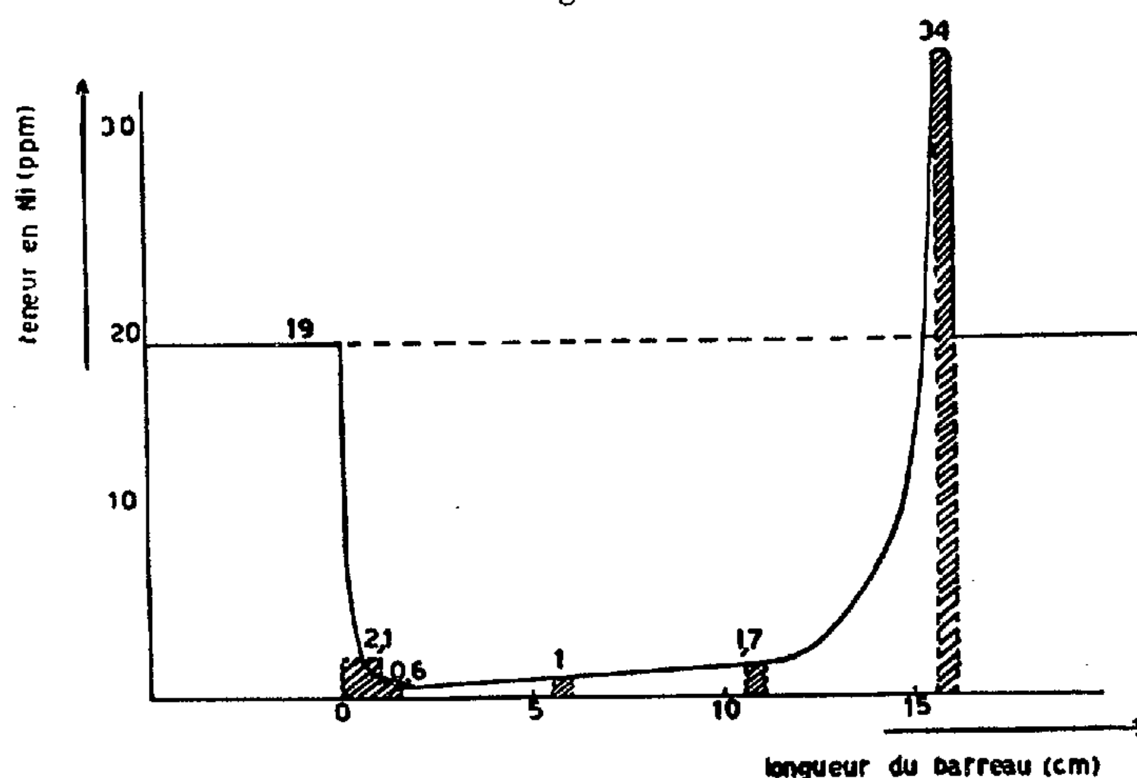


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Variation des teneurs en fer et en nickel le long du barreau n° 3 de la figure 2.

Nous avons utilisé la purification du zirconium par la méthode de la « zone fondue », que nous avons déjà appliquée à l'aluminium (3), (4), au fer (5) et à l'uranium (6) et qui nous a permis d'obtenir ces métaux à un degré de pureté exceptionnel.

En raison du point de fusion très élevé du zirconium (1855° C) et de sa très grande réactivité chimique vis-à-vis des divers réfractaires, il n'était pas possible d'envisager une fusion en nacelles. Nous avons donc adopté la méthode dite de la « zone flottante » mise au point sur le silicium par Keck et Golay (7) et déjà appliquée avec succès au cas du zirconium par

Kneip et Betterton [8]. Dans ce procédé, le barreau est fixé verticalement par ses extrémités et il est fondu sur une zone étroite, la goutte liquide étant maintenue en équilibre par sa tension superficielle. Nous avons utilisé couramment pour nos barreaux un diamètre de 9 mm mais nous n'avons constaté aucune différence de stabilité pour des diamètres allant de 6 à 10 mm.

Dans nos expériences, la fusion était effectuée, soit sous vide poussé (5.10^{-6} mm de mercure), soit sous une atmosphère d'argon rigoureusement purifié. L'énergie calorifique était fournie par un générateur haute fréquence (500 kHz) d'une puissance de 12 kW. Le métal était fondu sur une zone de 8 à 10 mm de hauteur que l'on déplace, à une vitesse constante de 6 cm/h, le long du barreau, fixe, par mouvement vertical d'une double spire inductrice. Le dispositif expérimental a été décrit, lors d'une communication au Congrès de Métallurgie [9]; il est schématisé figure 1.

Si un déplacement régulier du front de fusion et de solidification de la zone liquide n'est pas réalisé, il apparaît des irrégularités de diamètre du barreau qui présente alors de nombreux renflements (*fig.* 2, n° 1). Ces altérations de forme limitent alors le nombre de passages que l'on peut effectuer sur une même éprouvette. A la suite de divers essais, nous avons constaté qu'on obtenait un meilleur contrôle de la goutte fondue ainsi qu'une plus grande stabilité dimensionnelle du barreau en effectuant le mouvement de la zone liquide de haut en bas (*fig.* 2, n°s 2 et 3). Ce sens du déplacement nous a apporté une grande amélioration de la technique.

La méthode de la zone flottante nous a permis d'obtenir une purification importante du zirconium, bien que le métal de départ présente de fortes teneurs en certaines impuretés (en particulier en fer). Dans nos essais effectués *sous vide*, il se produit une vaporisation des impuretés volatiles qui se condensent sur la paroi de l'enceinte en silice transparente. Une analyse du dépôt pondérable, ainsi obtenu, révèle une teneur d'environ 90 % en fer. Pour certains barreaux particulièrement impurs il y avait même, avant la fusion, une véritable sublimation du fer. Cette purification importante par distillation se superpose donc au mécanisme de déplacement des impuretés par « zone fondue ».

Nous présentons (*fig.* 3 et 4) la variation des teneurs en fer et en nickel [10] le long d'un barreau de zirconium qui a été soumis à dix passages successifs de la zone fondue sous vide, puis dix passages ultérieurs sous atmosphère d'argon purifié. Les teneurs initiales étaient de 880.10^{-6} en fer et de 19.10^{-6} en nickel. La teneur en ces éléments tombe finalement aux valeurs respectives de 8 et 1.10^{-6} : ce qui correspond à des facteurs de purification de l'ordre de 100 et de 20. Les courbes présentées ne possèdent pas l'aspect classique, l'écart observé étant dû au phénomène de distillation au cours des dix premiers passages sous vide. On peut penser que

la distillation doit conduire également à une élimination très poussée des impuretés encore plus volatiles telles que le calcium, le magnésium et l'aluminium. Quelques dosages d'oxygène et d'azote sur des barreaux traités sous argon purifié semblent indiquer qu'il n'y a aucune pollution par ces éléments.



Fig. 5. — Micrographie en lumière polarisée sur le zirconium de « zone fondue ». (× 190).

A l'observation micrographique le métal ainsi traité se révèle exempt d'inclusion (*fig.* 5). Il se prête particulièrement bien à la préparation de gros cristaux selon la méthode que nous avons décrite (1). Ce métal de « zone fondue » présente une malléabilité très supérieure à celle du zirconium initial. Il a été possible, par laminage à froid, d'obtenir sur ce métal un taux de réduction de 95 % (11).

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) J.-P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 151; *Revue de Métallurgie*, 55, 1958, p. 901.

(2) J. P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1734; *Revue de Métallurgie* (sous presse).

(3) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

(4) Ph. Albert et J. Le Hericy, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1612.

(5) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(6) Ph. Albert, O. Dimitrov, J. Le Hericy et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 965.

(7) P. H. Keck et M. J. E. Golay, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1897.

(8) G. D. Kneip Jr. et J. O. Betterton Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 684.
(9) J. P. Langeron, P. Lehr et Ph. Albert, à paraître dans la *Revue de Métallurgie.*
(10) Dosages par la méthode colorimétrique.
(11) Taux de réduction : $100(e_0 - e)/e_0$.

(Laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique.)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Les restes humains de la grotte de Regourdou (Dordogne).* Note (*) de M. **Jean Piveteau.**

La grotte de Regourdou, qui s'ouvre non loin de la célèbre grotte de Lascaux (Dordogne), a fourni à son propriétaire, M. Roger Constant, qui y pratique d'importantes fouilles, un certain nombre de restes humains dont l'exhumation fut assurée avec le concours de M. F. Bordes, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux et directeur de la Circonscription préhistorique, de MM. Bonifay et Laplace-Jauretche, attachés de recherches. M. Bordes a relevé d'indiscutables indices de sépulture et constaté qu'une industrie lithique moustérienne du type La Quina accompagnait ces ossements. La présente Note sera consacrée à l'examen des caractères de la mandibule et de la dentition inférieure.

La mandibule (*voir* figure), au relief accentué, évoque, au premier coup d'œil, celle d'un type néandertalien classique, comme La Ferrassie par exemple. L'*indice de robustesse*, calculé au niveau du trou mentonnier, atteint 48,7, valeur comprise d'une part entre celles obtenues pour les mandibules de La Ferrassie (45,4) et de Spy (42,4) et, d'autre part, celle mesurée sur la mandibule de La Chapelle-aux-Saints (51,6).

La limite des composants alvéolaire et basilaire de la branche horizontale est définie par la hauteur, sur la face interne de la symphyse, du *foramen supra-spinosum* qui surmonte les apophyses géni supérieures : la partie située en dessus du foramen correspond à la partie alvéolaire; celle située en dessous à la région basale. L'indice de position du *foramen supra-spinosum* peut être calculé avec une précision suffisante sur la mandibule de Regourdou. Il est plus faible que chez tous les Néandertaliens connus et même que chez le Sinanthrope, autrement dit la région alvéolaire était très développée par rapport à la région basilaire, ce qui constitue assurément une disposition archaïque.

La face inférieure de la branche horizontale s'élargit régulièrement de l'arrière à l'avant, atteignant sa plus grande épaisseur dans la région symphysienne, morphologie qui paraît commune à tous les Néandertaliens et diffère de celle des hommes modernes.

L'*angle symphysien* (formé par la ligne symphysienne et le bord infé-

rieur de l'os) qui exprime le degré de fuite du menton est de 106°, valeur très voisine de celles des mandibules de La Chapelle-aux-Saints et de Spy, et nettement plus élevée que celle obtenue sur les mandibules d'hommes modernes. Toutefois, plusieurs types néandertaliens : La Ferrassie, La Quina (*Homo* 9), Puymoyen, entrent, à ce point de vue, dans l'amplitude de variations de l'*Homo sapiens*.

Sur la face antérieure de la symphyse, l'éminence canine (saillie de l'alvéole de la canine) est proéminente; le triangle mentonnier se trouve indiqué et une dépression, en dessous du bord alvéolaire, simule l'*incurvatio mandibularis*, disposition liée à la genèse du menton. La mandibule néandertalienne du gisement de Puymoyen offre des traits comparables.

La face postérieure de la symphyse descend obliquement à partir du bord alvéolaire, formant un *planum alveolare*. La région génienne montre une disposition assez proche de celle de l'homme de La Chapelle-aux-Saints. Les apophyses géni supérieures forment trois saillies : une apophyse médiane, la plus forte, et, de part et d'autre, une petite crête partant du foramen supra-spinosum et entourant l'apophyse médiane. En continuité avec celle-ci, fait saillie une crête linéaire représentant les apophyses inférieures et qui se termine à l'orifice géni inférieur à peine marqué sur notre spécimen.

De chaque côté de l'apophyse géni inférieure, deux protubérances arrondies séparent les fosses sublinguales, à peine indiquées, des empreintes digastriques. Ces protubérances correspondent aux bourrelets transversaux décrits par Topinard sur la mâchoire de La Naulette, par Boule sur la mâchoire de La Chapelle-aux-Saints; on les observe également sur les pièces de La Ferrassie, La Quina et Puymoyen.

Cette disposition de la région génienne paraît bien représenter la structure typique du Néandertalien classique; elle ne diffère pas essentiellement de celle de certains hommes modernes.

L'échancrure sous-mentonnière (incurvation vers le haut du bord inférieur de la région symphysienne) n'est que faiblement indiquée. On l'observe, plus ou moins accusée, chez les autres Néandertaliens et sur quelques races actuelles (Australiens, Mélanésiens). Les empreintes d'insertion du ventre antérieur du muscle digastrique sont relativement profondes et bien délimitées, particulièrement sur la face antérieure. Sauf dans leur partie distale, elles remontent quelque peu sur le bord postérieur de la région symphysienne, amorçant ainsi la disposition observable chez l'homme moderne. Leur diamètre mésio-distal est d'environ 16 mm, et reste ainsi à l'intérieur de l'amplitude de variation des races actuelles (de 11 à 19 mm, d'après Virchow); leur diamètre vestibulo-lingual atteint 9 mm, alors qu'il ne varierait, selon Virchow, que de 5 à 7 mm chez l'homme moderne. Les deux empreintes sont séparées l'une de l'autre

par un triangle basal proéminent qui se prolonge, en direction de l'apophyse géni inférieur, par l'épine interdigastrique.

Les trous mentonniers s'ouvrent dans une position basse et sont plus près du bord inférieur que du bord alvéolaire. Il y a trois orifices sur la branche mandibulaire droite. L'orifice supérieur, de grande taille, et situé sous la première molaire, a son ouverture dirigée vers le haut et vers l'arrière; les deux orifices inférieurs, plus petits, sont séparés l'un de l'autre et du précédent par une bride osseuse en saillie. L'un se place au niveau de l'intervalle séparant la dernière prémolaire de la première molaire, l'autre à hauteur de la ligne de séparation de la première et deuxième molaire. Sur la branche gauche, on observe, également sous la première molaire, un trou mentonnier de grande taille, orienté vers le haut et vers l'arrière, et laissant percevoir, dans la paroi interne qui le limite, un foramen. Près de son bord antérieur, s'ouvre un second orifice mentonnier très réduit.

La multiplication des trous mentonniers, plus spécialement sur la branche droite de la mandibule, est un fait commun chez les Néandertaliens. Les mandibules de La Chapelle-aux-Saints, de La Ferrassie, de La Naulette ont deux orifices sur le côté droit; on en compte cinq sur une mandibule de La Quina (*Homo* 9). La mandibule de Puymoyen, représentée seulement par sa branche horizontale gauche, nombre, comme celle de Regourdou, un grand orifice mentonnier unique.

Sur la face interne de la branche horizontale, la ligne oblique interne, fortement en relief, s'étend bien en dessous du bord alvéolaire, jusqu'au niveau du tubercule latéral. Les mandibules de La Ferrassie, de Spy, présentent la même disposition. Tout au long du bord alvéolaire, de la troisième molaire à la canine, se voit un épaississement constitué d'une suite de nodosités, très nettes sous les deux dernières molaires, moins distinctes sous les autres dents. Il s'agit de la disposition nommée *torus mandibularis*, décrite, pour la première fois, sur des mandibules d'Esquimaux. Je l'ai signalée, en 1951, sur un fragment de mandibule néandertalienne provenant du gisement de Marillac, en Charente; on la retrouve sur la mandibule trouvée à La Quina (*Homo* 9) à laquelle nous avons déjà fait allusion. Le *torus mandibularis* s'observe actuellement sur diverses peuplades des régions arctiques; Esquimaux, Islandais, Lapons, Ostiaks.

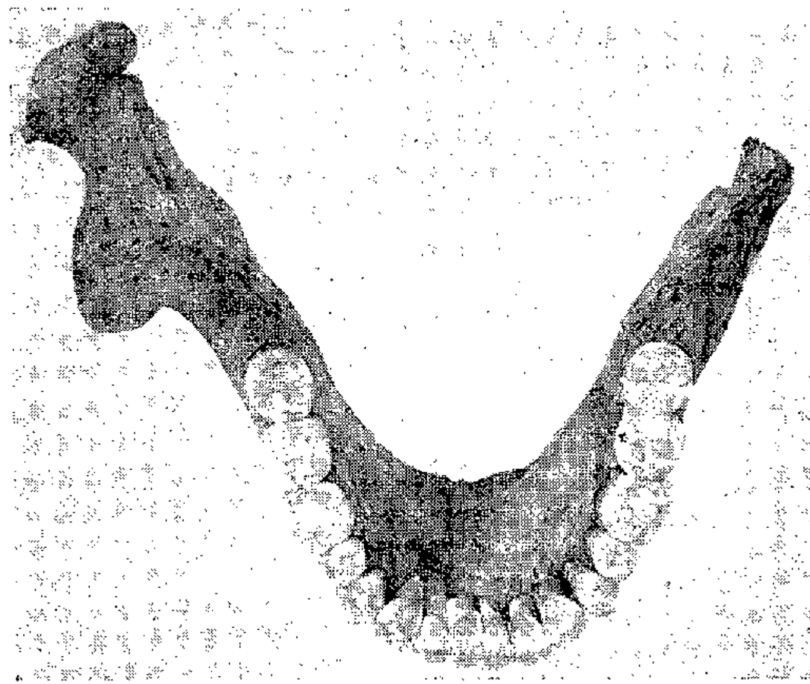
Les branches verticales de la mandibule de Regourdou sont remarquables par leur obliquité relativement au plan sagittal. Boule avait souligné l'ampleur de cette disposition sur l'homme de La Chapelle-aux-Saints « qui contribue à donner à la forme de la tête osseuse un aspect très différent de l'aspect humain normal ».

Par suite de l'état incomplet de notre spécimen, la largeur bicondylienne ne peut être évaluée d'une manière très précise. Elle devait mesurer

environ 128 mm, très inférieure ainsi à celle de la mandibule de La Chapelle-aux-Saints (147,3 mm) et à celle des Esquimaux où elle peut atteindre 140 mm.

On peut penser, d'après l'allure de la portion conservée de la branche montante, qu'il y avait inversion de la région angulaire, caractère qu'on retrouve sur les pièces de La Chapelle-aux-Saints, La Ferrassie, etc.

Il est possible de calculer l'*angle mandibulaire*, c'est-à-dire l'angle que la branche verticale fait avec la branche horizontale. Il a la même valeur de 110° que chez l'Homme de La Chapelle-aux-Saints. La mandibule de La Ferrassie donne 109° et nous avons trouvé 112° pour la mandibule de La Quina (*Homo* 9). La constance de la valeur de cet angle chez des Néandertaliens d'âges certainement différents mérite d'être soulignée, quand on sait combien sont importantes, chez les races modernes, les variations de l'angle mandibulaire selon l'âge des sujets considérés.



Le relief de la partie interne de la branche verticale est vigoureusement dessiné; il nous a paru offrir, à quelques différences près, le même dessin général que sur les mandibules de La Chapelle-aux-Saints, de La Ferrassie, de La Quina et de Spy. Le *torus triangularis* se relie directement au bord alvéolaire. Celui-ci constitue l'un des côtés du triangle rétro-molaire dont le côté opposé est formé par la crête du buccinateur. Ce triangle est très allongé, autrement dit un vaste espace sépare la dernière molaire du bord antérieur de la branche verticale. Le *torus triangularis* se prolonge, vers le haut par une forte crête antérieure (*crista endocoronoidea*) qui monte le long de la face interne de l'apophyse coronoïde, et par une crête postérieure (*crista endocondyloidea*) moins accentuée, qui va vers le condyle. L'orifice du canal mandibulaire est surmonté par l'épine de Spix; il se prolonge par un canal mylohyoïdien, ouvert sur toute sa longueur.

Le bord antérieur de la branche montante et le *torus triangularis* délimitent une dépression profonde dans laquelle devaient s'insérer les faisceaux

antérieurs d'un muscle temporal très développé. Une telle structure, qu'on observe atténuée chez quelques Néandertaliens, La Ferrassie par exemple, a été signalée sur deux spécimens d'*Homo sapiens* du Paléolithique supérieur (Obercassel et Afalou).

L'apophyse coronoïde est nettement plus haute que le condyle. Celui-ci fortement oblique par rapport au plan sagittal, montre à sa partie externe, une tubérosité, l'apophyse hypocondylienne, qu'on retrouve chez les autres Néandertaliens.

Les dents portées par la mandibule de Regourdou ne sont pas spécialement volumineuses. La série molaires-prémolaires atteint une longueur de 46 mm. Il est aisé de trouver des dimensions supérieures dans certaines races modernes. La canine est relativement forte et l'usure n'a pas fait disparaître complètement toute trace de la forme en pointe. La première prémolaire montre une crête intercuspidienne élevée, un denticule externe plus élevé que l'interne, une fovéa antérieure et une fovéa postérieure allongées et profondes; un peu moins forte que la précédente, dans le sens mésio-distal, la seconde prémolaire offre une certaine complication, avec dessin en croix des sillons, comme sur le spécimen d'Ehringsdorf.

Les molaires, au lieu de décroître de la première à la dernière comme chez les hommes actuels, restent sensiblement de même taille, la troisième étant même la plus allongée (très faiblement d'ailleurs) dans le sens mésio-distal. Leur indice de robustesse est moins élevé que celui de nombreux types modernes (Australiens) et leur diamètre mésio-distal est très légèrement supérieur au diamètre vestibulo-lingual.

Les trois molaires ont cinq denticules, le dessin dryopithèque est conservé sur les deux premières; la troisième présente un contact protoconide-entoconide.

L'examen radiographique révèle de curieuses particularités. Nous signalerons ici le caractère singulier des racines de la deuxième molaire droite, entièrement soudées jusqu'au tiers apical et divergeant à partir de ce point. Les chambres pulpaires des molaires offrent un développement modéré; on ne peut guère parler de taurodontisme.

La mandibule de Regourdou offre d'étroites ressemblances avec celles de La Ferrassie, de Spy, de La Chapelle-aux-Saints; elle permet en outre de mieux mesurer l'amplitude de la variation dans ce groupe des Néandertaliens d'Europe occidentale, si étroitement apparentés dans leurs manifestations psychiques (industrie lithique de type La Quina, pratique des sépultures); elle nous révèle, grâce à son parfait état de conservation, certains traits encore inconnus ou incomplètement décrits de la mandibule et de la dentition inférieure de ce type humain.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Hydrocharitacées* (¹). *Développement de l'embryon chez l'*Hydrocharis Morsus-ranæ *L.* Note de M. **René Souèges**.

L'embryon de l'*Hydrocharis M. r.* se rattache au type du *Sagittaria sagittæfolia*, comme celui de la généralité, semble-t-il, des Hélobiales. Le proembryon d'abord ovoïde, devient sphérique; un renflement latéral, au niveau de *m*, marque le changement de symétrie. Le *pvt* naît, dans ce renflement, au-dessous du cotylédon, qui est ainsi nettement terminal.

Dans l'histoire embryogénique des Hélobiales, deux sujets, qui intéressent également toute la classe des Monocotylédones, prêtent encore à discussion; l'un se rapporte à l'origine véritable du cotylédon et à ses relations avec le cône végétatif de la tige; l'autre consiste dans la détermination exacte des affinités des Hélobiales et dans la place qu'il convient de leur assigner, d'un accord général, parmi les autres alliances composant la classe des plantes monocotylées.

Les deux questions, sous une forme quelque peu différente, ont déjà été posées à propos des Commélinacées [2], et, à cette même occasion, j'ai succinctement rappelé en quoi consistait la première de ces questions. Elle a tout dernièrement fait l'objet de deux travaux, dus l'un à Barbara Haccius, l'autre à Eva Baude [3], relatifs à deux espèces d'Hydrocharitacées [3] de la tribu des Hydrocharitées, l'*Ottelia alismoides* (L.) Pers. et le *Stratiotes aloides* L. Dans ces travaux, les deux auteurs se rallient à l'opinion, d'après laquelle le point végétatif de la tige (*pvt*) se développe, chez ces plantes, *à côté* et non *au-dessous* du cotylédon, d'où découlerait la position latérale et non terminale de ce dernier. On saisit aisément la très grande gravité d'une telle affirmation, car, si l'on admet la notion de « latéralité du cotylédon » et la locution adverbiale « à côté de » qui en est l'expression, les deux massifs qui se développent à côté l'un de l'autre peuvent être considérés comme homologues des deux cotylédons d'une Dicotylédone et ainsi disparaîtrait la différence fondamentale qui sépare les deux grandes classes des Angiospermes.

En prenant, comme exemple, l'*Hydrocharis Morsus-ranæ*, espèce particulièrement représentative de la famille et de la tribu, il m'a paru nécessaire de préciser dans quelle mesure les conclusions des deux savants de l'Université de Mayence pouvaient être confirmées ou infirmées.

Il est bon de noter avant toutes descriptions : 1° que l'ovule de l'*Hydrocharis* est orthotrope, alors qu'il est généralement anatrope dans la famille; 2° qu'il se constitue, au sommet du sac, une épistase composée de quelques éléments de l'épiderme nucellaire et des cellules tégumentaires voisines du micropyle; 3° que, dans la région de la chalaze, il se différencie une

hypostase, en coupe élargie, avec cellules nettement lignifiées; 4° que l'axe commun de l'ovule, du sac et de l'embryon est déterminé par la ligne, droite normalement, allant du micropyle au centre de l'hypostase et coupant la vésicule haustoriale à peu près par son milieu.

Comme chez le *Sagittaria sagittæfolia* (1), la première segmentation de l'œuf sépare une cellule basale (*fig.* 1 à 23) qui se convertit d'emblée en une grosse vésicule haustoriale; les deux éléments superposés, *cc* et *cd*, issus de *ca*, donnent une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 4);

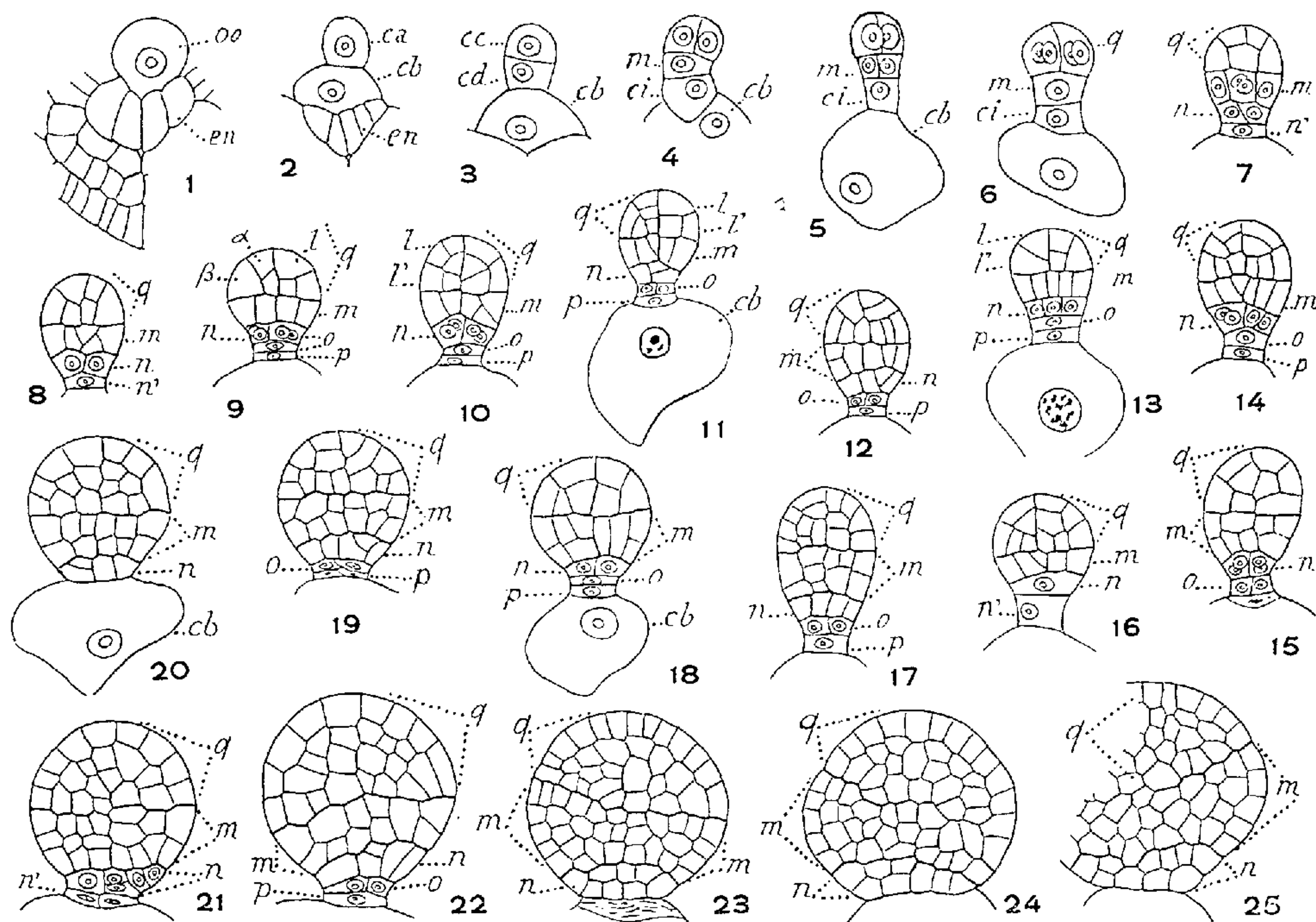


Fig. 1 à 25. — *Hydrocharis Morsus-ranæ*. — Les premiers termes du développement : le proembryon. *oo*, oospore; *en*, épiderme du nucelle; *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m*, cellule-fille supérieure de *cd* ou groupe cellulaire qui en dérive; *ci*, cellule-fille inférieure de *cd*; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* ou groupe cellulaire qui en est issu; *n'*, cellule-fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; *q*, quadrants ou cotylédon. En 7, proembryon vu de côté. G = 300.

à la troisième génération, par bipartitions plus ou moins concomitantes, cette tétrade produit un proembryon octocellulaire comportant quatre quadrants disposés sur un plan horizontal (*fig.* 5, 6), deux cellules juxtaposées issues de *m* et deux éléments superposés, *n* et *n'*, engendrés par *ci* (*fig.* 16).

Généralement, dans les quadrants, à la période suivante des divisions, les cloisons sont anticlines à direction : — tantôt verticale séparant une cellule extérieure d'apparence triangulaire, β, et une cellule intérieure voisine de l'axe, quadrangulaire, α, (*fig.* 7, 8 à droite, 9 à gauche); — tantôt horizontale isolant deux éléments superposés, *l* et, *l'* rappelant des octants en disposition habituelle (*fig.* 8 à gauche, 9, 11 à droite, 13 à gauche).

En *m* (*fig.* 7), comme en *n* (*fig.* 9, 12, 15), se constituent quatre cellules circumaxiales; celles-ci, en *n*, par cloisons d'abord verticales (*fig.* 17), puis horizontales ou quelque peu

obliques, engendrent deux (*fig.* 21 à 25), puis trois (*fig.* 31) assises, les seules qu'on puisse exactement dénombrer; celles-là, en *m*, donnent de même, d'abord une (*fig.* 9, 13), puis deux (*fig.* 12, 15 à 20, 22) et plus tard trois (*fig.* 21, 23) assises, à la suite de quoi, par prolifération cellulaire d'un côté seulement, apparaît, dans cette région, un *renflement latéral* qui marque le changement de symétrie du corps embryonnaire.

Pendant ce temps, les éléments *o* et *p*, issus de *n'*, se résorbent, de sorte que l'embryon, dès ce stade, repose directement sur la vésicule haustoriale (*fig.* 23, 24, 25).

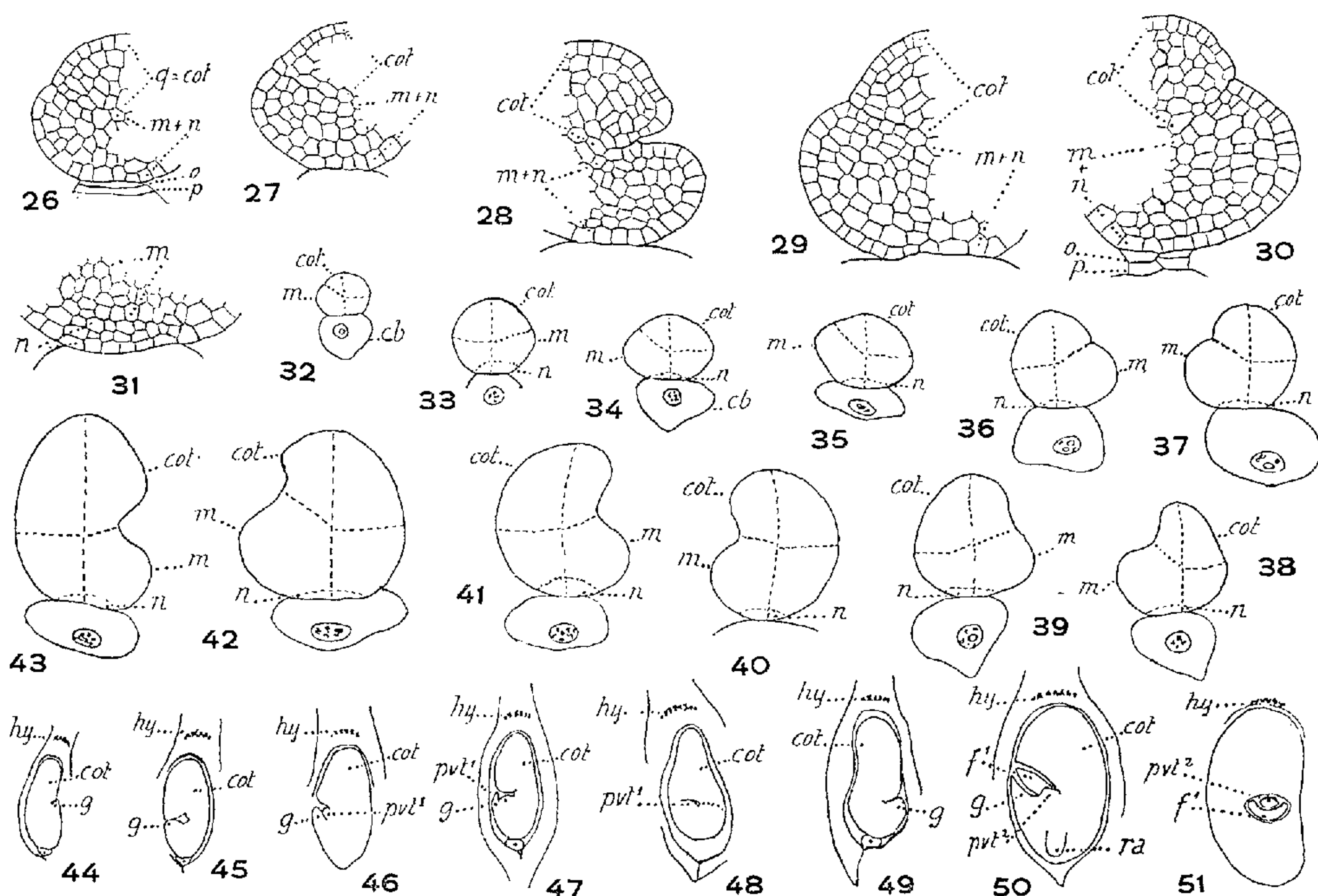


Fig. 26 à 51. — *Hydrocharis Morsus-ranæ.* — Les derniers stades du développement : l'embryon proprement dit. *cot*, cotylédon; *hy*, hypostase; *g*, lèvre inférieure de la gaine cotylédonaire; pvt^1 et pvt^2, point végétatif de la tige de 1er et de 2e degré; f^1, première feuille; *ra*, radicule. Pour les autres lettres, voir les figures précédentes 1 à 25. En 32, schéma de la figure 24; en 33, de 25; en 34, de 26; en 35, de 27; en 36, de 30; en 37, de 29; en 41, du détail de la figure 31. En 50 et 51, formes subadultes. G = 150 pour les figures 26 à 31; 76 pour 32 à 43; 18 pour 44 à 51.

Les figures 26 à 43 montrent comment le renflement latéral, produit par *m*, arrive à se séparer extérieurement, par une fente plus ou moins profonde, de la partie supérieure originaire des quadrants; celle-ci est destinée à donner le cotylédon, tandis que la partie inférieure va engendrer la lèvre inférieure de la gaine cotylédonaire et, intérieurement, le cône végétatif de la tige (*pvt*). Durant cette période, le corps embryonnaire offre une structure cellulaire homogène; on ne peut aucunement y déceler les limites précises des régions qui tirent origine de *q*, *m* ou *n*. Dans nos figures, ces limites sont indiquées par des traits brisés, de manière simplement conventionnelle.

Les schémas des figures 32 à 43 ainsi obtenus, reproduits en assez grand nombre, permettent d'assister au développement par degrés successifs du cotylédon et du promontoire latéral (*m*), de se rendre compte des proportions relatives que prennent ces deux formations et de leur position exacte par rapport à l'axe de l'embryon. En 44, 51, à plus petite échelle, on peut voir comment la gaine s'accroît de plus en plus pour entourer la base du cotylédon, en même temps que s'approfondit la dépression qui limite ce dernier

organe inférieurement, comment, en outre, au fond de cette dépression, apparaît le cône végétatif de premier degré (*pvt*[1]), comment encore aux dépens de celui-ci, se développent la première feuille (*f*[1]) et le cône de deuxième degré (*pvt*[2]). En 51, ces deux dernières productions se voient de face.

Il est difficile de répondre avec précision à la question que posaient déjà, en 1874, Éd. de Janczewski ([5]) et, en 1878, Ch. Flahault ([6]), relativement à l'origine embryogénique des tissus au sommet radiculaire. Au terme de la vie proembryonnaire (*fig.* 25 et suiv.), la confusion cellulaire est déjà grande dans l'intérieur du corps de l'embryon; les cellules s'imbriquent inextricablement et il n'est pas possible de reconnaître celles qui tirent origine, tout particulièrement, des deux étages *m* et *n*. En 31, *n* comprend trois assises cellulaires et il est vraisemblable que cet étage se comporte comme une hypophyse véritable, c'est-à-dire comme un tissu de pénétration donnant naissance à la coiffe et concourant à la différenciation des initiales à l'extrémité radiculaire.

On peut néanmoins tirer de ces observations les conclusions incontestables suivantes :

1° C'est aux formules qui définissent le type embryonomique du *Sagittaria sagittæfolia* ([4]) que répond l'*Hydrocharis Morsus-ranæ*, avec ces différences que les étages *o* et *p* se résorbent et que l'étage *n* fournit, selon toute apparence, la coiffe et les initiales de l'écorce de la racine.

2° Quant à la latéralité du cotylédon, il ne peut en être question. Il est nettement terminal, produit par l'étage *q*, occupant la partie distale de l'axe embryonnaire.

3° C'est également au type fondamental du *Sagittaria* que se rattachent la généralité des Hélobiales, comme en font foi les études dont ont été l'objet les espèces les plus représentatives des familles qui composent cette alliance. Cette dernière qui, par l'habitat aquatique et surtout par l'organographie très réduite des appareils, végétatif et reproducteur, des plantes qui la constitue, a été considérée comme *primitive*, ne saurait, d'après les données embryogéniques tirées de sa place dans la deuxième période et de ses différenciations précoces, être tenue pour plus ancienne que les autres alliances de la classe qui prennent rang dans la première période et qui, en outre, comme les Énanthioblastées et les Liliales, sont caractérisées par une tétrade *première* en A_1 ou en A_2;

4° On sait, d'autre part, que les Liliales (avec le type *Muscari*) offrent des formes proembryonnaires identiques à celles que présentent certaines Dicotylédones (avec le type *Senecio*), que ces formes apparaissent ainsi représenter le *phylum ancien* commun à toutes les Angiospermes et rapporté à l'ancienne série hypothétique des *Proangiospermes*.

La séparation des Monocotylédones et des Dicotylédones aux dépens de ce phylum semble revêtir la valeur d'un *simple accident*, qui se serait traduit par la formation du *pvt*, *sur le côté* du proembryon chez les premières, *à son sommet*, chez les secondes. Les conséquences en sont profondes : telles sont primordialement la nature axiale ou appendiculaire du ou des coty-

lédons, la ramification *sympodique* ou bien *indéterminée* des organes, la disposition phyllotaxique avec feuilles isolées, engainantes, à nervation parallèle, la structure des tiges, et encore beaucoup d'autres caractères qui servent ordinairement à distinguer les deux grandes classes d'Angiospermes.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) Beaucoup d'auteurs écrivent Hydrocharidaccées. Le nom latin d'*Hydrocharis* venant de ὕδωρ, eau et de χάρις, ornement, dont le génitif est χάριτος, on doit nécessairement orthographier Hydrocharitacées. La plante porte, en français, le nom d'« Ornement des eaux » ou encore celui de Morène, plus rarement d'Hydrocharite.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2082 et 2436.

(3) *Planta*, 40, 1952, p. 443 et 46, 1956, p. 649. *Voir* aussi R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2e série, 15, 1954, p. 1-20.

(4) Ed. de Janczewski, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 5e série, 20, 1874, p. 168.

(5) Ch. Flahault, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 6, 1878, p. 13.

(6) R. Souèges, *Comptes rendus*, 165, 1917, p. 715 et 1014; 166, 1918, p. 49; *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 13, 1931, p. 353-402.

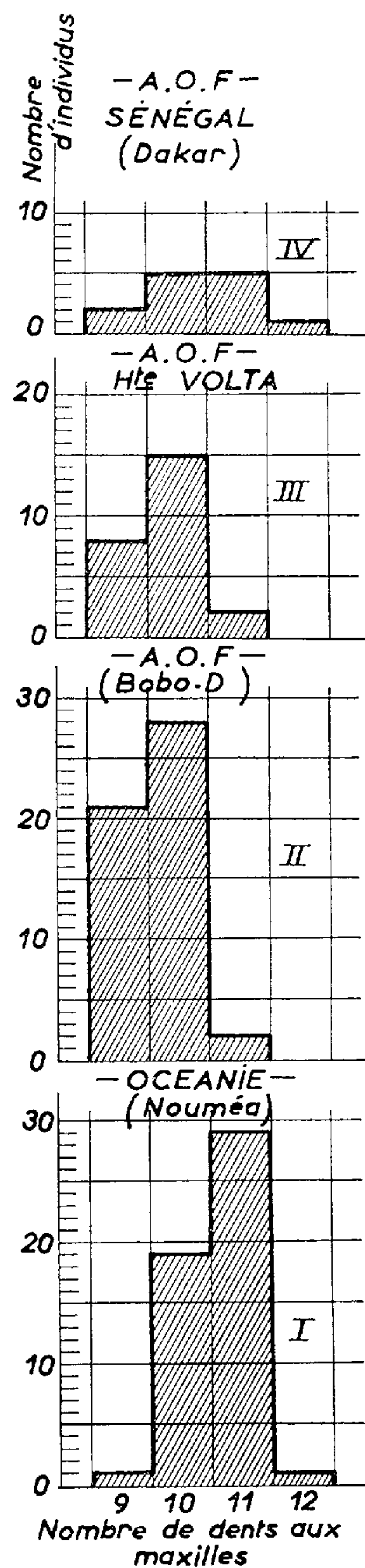
ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'existence d'une différenciation hétérotypique maxillaire affectant les peuplements géographiques divers du Culicide tropical* Culex fatigans *Wied.* Note (*) de MM. **Émile Roubaud** et **Sabbas Ghelelovitch**.

Le test des indices maxillaires a permis de déceler entre divers peuplements géographiques de *Culex fatigans* Wied., espèce considérée comme monotypique, l'existence d'une différenciation hétérotypique offrant la signification d'un complexe racial.

Le moustique commun tropical *Culex fatigans* Wied. présente une répartition géographique très largement étendue dans les contrées chaudes de l'ancien et du nouveau continent. Malgré la diversité des régions où se rencontrent ses peuplements, le plus souvent développés, comme ceux de notre moustique commun paléarctique *C. pipiens*, au voisinage des humains, ce Culex n'a pour ainsi dire pas livré, comme ce dernier, aux observations des Entomologistes de différenciations morphologiques ou biologiques appréciables, selon ses zones d'habitat. Aussi est-il habituellement considéré comme représentant une sous-espèce homogène s'intégrant dans le complexe génotypique qui caractérise aujourd'hui l'ensemble *pipiens*, si bien que la nomenclature actuelle tend à lui attribuer la dénomination de *C. pipiens fatigans*.

Dès 1940, l'un de nous (1) avait cependant fait ressortir, en comparant du point de vue de leurs préférences trophiques deux souches de *fatigans*

provenant, l'une du Tonkin, l'autre des Indes, l'existence, entre ces deux populations, de différences biologiques accusées et stables. Cette consta-



Graphique des indices dentaires observés pour quatre souches géographiques distinctes de *Culex fatigans*.

tation l'avait amené récemment [2] à réaliser des expériences d'intercroisement entre des représentants du moustique provenant de territoires

tropicaux très distincts, comme le Sénégal (Dakar), l'Afrique équatoriale (Brazzaville), l'Océanie (Nouméa).

Ces recherches ont permis de mettre en évidence des phénomènes très marqués d'amixie entre ces différentes souches. Les barrières physiologiques constatées, qui s'opposent parfois complètement aux mélanges de certaines souches entre elles, apparaissent de même nature que celles constatées dans les intercroisements des divers représentants du complexe *pipiens* s. str. Elles font ressortir une différenciation physiologique profonde, appuyant la séparation géographique des populations culicidiennes en question.

Ces faits nous ont incités à étudier s'il n'était pas possible de faire apparaître sur des bases morphologiques une hétérotypie que les résultats saisissants des expériences d'intercroisement ci-dessus permettaient de suspecter.

Nous avons pris comme test de différenciation morphologique entre les divers peuplements étudiés la comparaison de leurs indices maxillaires. Les examens qui ont porté sur quatre souches géographiques ont donné les résultats ci-après :

Origine.	Nombre de femelles examinées.	Indices.
Dakar (Sénégal)	13	10,4 ± 0,24
Bobo-Dioulasso (A. O. F.)	51	9,6 ± 0,08
Haute-Volta (A. O. F)	25	9,8 ± 0,12
Nouméa (Nouvelle-Calédonie)	50	10,6 ± 0,08

L'examen du graphique ci-contre permet de se rendre compte des différences offertes par l'indice maxillaire selon les régions. Pour les deux régions géographiquement les plus éloignées (I et IV) l'indice se montre le plus élevé ([3]). Les graphiques II et III qui correspondent à deux peuplements distincts quoique très apparentés, de la région soudanaise (Haute-Volta) font ressortir, au contraire, un armement maxillaire plus faible et très sensiblement du même type pour les deux localités de capture. On est ainsi amené à conclure que l'indice maxillaire permet de révéler, parmi les peuplements étudiés, des affinités ou des différences liées à leur caractère génotypique.

Par là, s'affirme la notion que le domaine spécifique du *fatigans* se montre constitué, comme celui du moustique commun des régions paléarctiques *Culex pipiens*, par un complexe génotypique.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) E. ROUBAUD, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 33, n° 1, 11 décembre 1940, p. 415.

([2]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1557.

([3]) Nous ne donnons le graphique de la distribution des dents maxillaires chez la souche de Dakar qu'à titre indicatif. La moyenne calculée avec un aussi petit nombre de cas n'a

évidemment pas une grande signification. Néanmoins, la présence, dans le lot, d'un individu à 12 dents, permet de supposer que cette souche diffère certainement, par son indice maxillaire plus élevé, des deux autres souches africaines étudiées.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Quelques précisions sur la coexistence des deux règles de multiplication des nombres positifs et négatifs.* Note de M. **Dimitri Riabouchinsky**.

1. Nous avons démontré précédemment ([1]) que, tandis que la règle des signes dans l'addition et la soustraction des nombres munis des signes $+$ et $-$ est unique,

$$[+](+A)=[-](-A)=+A, \qquad [+](-A)=[-](+A)=-A, \tag{1}$$

le problème de la règle des signes dans la multiplication admet les deux solutions :

$$+A.+B=-A.-B=+AB, \qquad -A.-B=-B.+A=-AB, \tag{2}$$
$$+A.+B=-A.-B=-AB, \qquad +A.-B=-B.+A=+AB. \tag{3}$$

Nous avons démontré également ([2]), en appliquant le théorème de Weierstrass-Lebesgue. (*Toute fonction continue dans un intervalle donné peut être représentée par une série uniformément convergente de polynomes dans cet intervalle*), que lorsqu'une fonction continue à n variables

$$f(x, y, z, \ldots, t)=0 \tag{4}$$

a comme racines, en appliquant la règle (2), des valeurs positives ou négatives, $x=+a$, $y=-b$, $z=-c$, $\ldots$, $t=+w$, cette même équation (4) est également vérifiée par le même système de valeurs numériques, mais en remplaçant chaque $+$ par $-$, chaque $-$ par $+$, et en appliquant la règle (3). Dans la seconde partie de notre théorème, nous avons mentionné qu'on pouvait aussi passer d'une configuration à sa symétrique par rapport à l'origine des coordonnées, sans échanger la règle de multiplication, mais en ayant recours à des transformations de coordonnées.

Si l'équation (4) détermine, par exemple dans un espace à trois dimensions, une configuration de singularités mathématiques, physiques ou biologiques, définies par des nombres admettant les deux signes, les deux formes de cette configuration, qui ne se distingueraient l'une de l'autre que par les signes de ces singularités et ceux de leurs coordonnées, étant symétriques par rapport à l'origine des coordonnées, peuvent être toujours disposées de façon à apparaître comme configuration dextrogyre et lévogyre associées.

2. Considérons un exemple numérique pour préciser l'application du théorème rappelé ci-dessus. Soit l'équation $X^2Y+3XY-14Z^2=0$, qu'on

peut aussi représenter en appliquant la règle (1), comme suit :

$$(+1.X^2Y)+(+3.XZ)+(-14.Z^2)=0. \quad (5)$$

En posant dans cette équation

$$X=+4, \quad Y=+5, \quad Z=-2, \quad (6)$$

on trouve, en appliquant la règle (2), $+80-24-56=0$, et, en posant dans l'équation (5),

$$X=-4, \quad Y=-5, \quad Z=+2, \quad (7)$$

on obtient, en appliquant la règle (3), le résultat identique $+80-24-56=0$.

Le fait que la même équation (5) détermine, dans le même domaine, soit une forme dextrogyre, soit la forme lévogyre associée, selon qu'on applique la première ou la seconde règle des signes dans les multiplications, met nettement en évidence le lien qui unit les deux règles de signes à ces formes associées.

3. En effectuant dans l'équation (5) la transformation de coordonnées

$$X=-1.X', \quad Y=-1.Y', \quad Z=-1.Z', \quad (8)$$

il vient, en appliquant la règle (2),

$$(-1.X'^2Y')+(+3.X'Z')+(-14.Z'^2)=0, \quad (9)$$

dont les racines sont, en raison des équations (8) et des valeurs (6), égales aux valeurs (7).

Dans le domaine des variables (X', Y', Z'), l'équation (9) détermine une configuration symétrique, par rapport à l'origine des coordonnées, à la configuration déterminée par l'équation (5), dans le domaine des variables (X, Y, Z). En effectuant une seconde transformation de coordonnées

$$X'=X, \quad Y'=Y, \quad Z'=Z, \quad (10)$$

on replace la configuration transformée (9) dans le domaine (X, Y, Z), où elle se confond avec celle que nous avions obtenue plus haut, en substituant dans l'équation (5) les valeurs (7) et en appliquant la règle (3), en accord avec la remarque faite dans la seconde partie de notre théorème précité.

Pour effectuer l'opération inverse à la précédente, il faut remplacer les équations (8) et (10) par les équations (11) et (12),

$$X=+1.X', \quad Y=+1.Y', \quad Z=+1.Z', \quad (11)$$

$$X'=X, \quad Y'=Y, \quad Z'=Z, \quad (12)$$

et appliquer aux équations (11) la règle de multiplication (3). Cette dernière réapparait donc dans cette transformation de coordonnées, inverse à la précédente, où nous avions appliqué la règle (2).

4. La première règle de multiplication, connue et appliquée depuis plus de

deux millénaires, ainsi que le déchiffrement de tablettes cunéiformes, effectué par O. Neugebauer (3) l'a démontré, paraissait suffire à toutes les exigences des mathématiciens.

On ne saurait affirmer que la règle (2) est plus exacte, ou plus générale, que la règle (3), mais la symétrie des signes, plus et moins, étant plus grande dans les règles (1) et (2), que dans les règles (1) et (3), ce qui présente un certain avantage mnémonique pour la règle (2), en plus de celui d'avoir été la seule, de la mémoire des hommes, à être appliquée partout, où l'on a cultivé les mathématiques, cette règle conservera certainement toujours, dans les calculs usuels, un usage préférentiel, comme il en est, par exemple, dans le cas des droitiers par rapport à celui des gauchers.

(1) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 535.
(2) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 421.
(3) O. Neugebauer, *Quellen und Studien zur Geschichte der Mathematik*, 4 B, 1937, p. 82-85 et § 61.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Phosphorescence moléculaire à la température de l'azote liquide. Structure de vibration de quelques dérivés aromatiques et hétérocycliques.* Note de MM. **Auguste Rousset**, **Robert Lochet** et **Jean-Louis Dubarry**.

Les solutions étendues de dérivés aromatiques ou hétérocycliques, rigidifiées à la température de l'azote liquide, éclairées par des radiations ultraviolettes, émettent une luminescence de longue durée dont la composition spectrale est spécifique de la molécule du soluté. G. N. Lewis et M. Kasha (1) ont publié la première étude systématique de cette luminescence (ou phosphorescence 3) portant sur près de cent composés : ils en ont déduit l'énergie de l'état métastable qu'ils ont identifié avec un état triplet, mais sauf pour le benzène ils n'ont pas cherché à en interpréter la structure vibrationnelle à partir des fréquences Raman ou infrarouges (2).

Par contre, dans un Mémoire plus récent, R. C. Heckman (3) a interprété les spectres de phosphorescence des six composés hétérocycliques qu'il a étudiés. A la température de l'azote liquide les bandes de phosphorescence sont plus larges que les raies Raman et leur interprétation n'est pas immédiate car on y trouve non seulement les fréquences fondamentales mais aussi leurs harmoniques et des fréquences de combinaisons. Comme pratiquement n'interviennent que deux ou trois vibrations intramoléculaires, cette sélection permet dans certains cas de localiser le « triplet » dans la molécule. Enfin certains de ces spectres sont suffisamment spécifiques pour être utilisés dans l'analyse.

Nous avons construit un phosphoroscope efficace en utilisant la lampe à vapeur de mercure SP 500, dont le flux est fortement modulé et en commandant l'excitation et l'observation de la phosphorescence par un seul disque monté sur un moteur synchrone. Dans ces conditions, avec un spectrographe dont l'objectif de chambre est ouvert à $f/3$, nous obtenons des spectres de phosphorescence très complets en quelques minutes de pose (par exemple, 2 mn avec 3 cm^3 d'une solution de benzophénone à 10^{-4} g/cm^3). Nos enregistrements obtenus avec un microphotomètre linéaire en densité sont en général plus détaillés que ceux publiés par G. N. Lewis et M. Kasha [1] et par R. C. Heckman [3].

Naphtalène, phénanthrène, chrysène. — Les bandes très fines et très nombreuses (de 15 à 20) se répartissent en quatre groupes nettement séparés depuis la bande (0, 0) jusqu'à la limite de sensibilité de nos plaques dans le jaune. Avec le naphtalène on trouve la fréquence 1400 cm^{-1}, ses harmoniques et des combinaisons avec les fréquences 510 et surtout 760 cm^{-1} Les raies Raman 760 et 1393 cm^{-1} sont intenses : on les rapporte à des déformations du noyau naphtalénique dans son plan. Dans le cas du phénanthrène on trouve les fréquences 405 cm^{-1} à l'intérieur des groupes et 1600 cm^{-1} d'un groupe à l'autre; dans le cas du chrysène on obtient de bonnes coïncidences avec les progressions 1436 et 1597 cm^{-1}. La largeur des bandes de phosphorescence et le nombre relativement élevé des fréquences Raman du noyau de ces composés permettent d'autres interprétations. Par contre, la richesse en bandes de ces spectres leur confère une spécificité comparable à celle des spectres Ramn ou infrarouges.

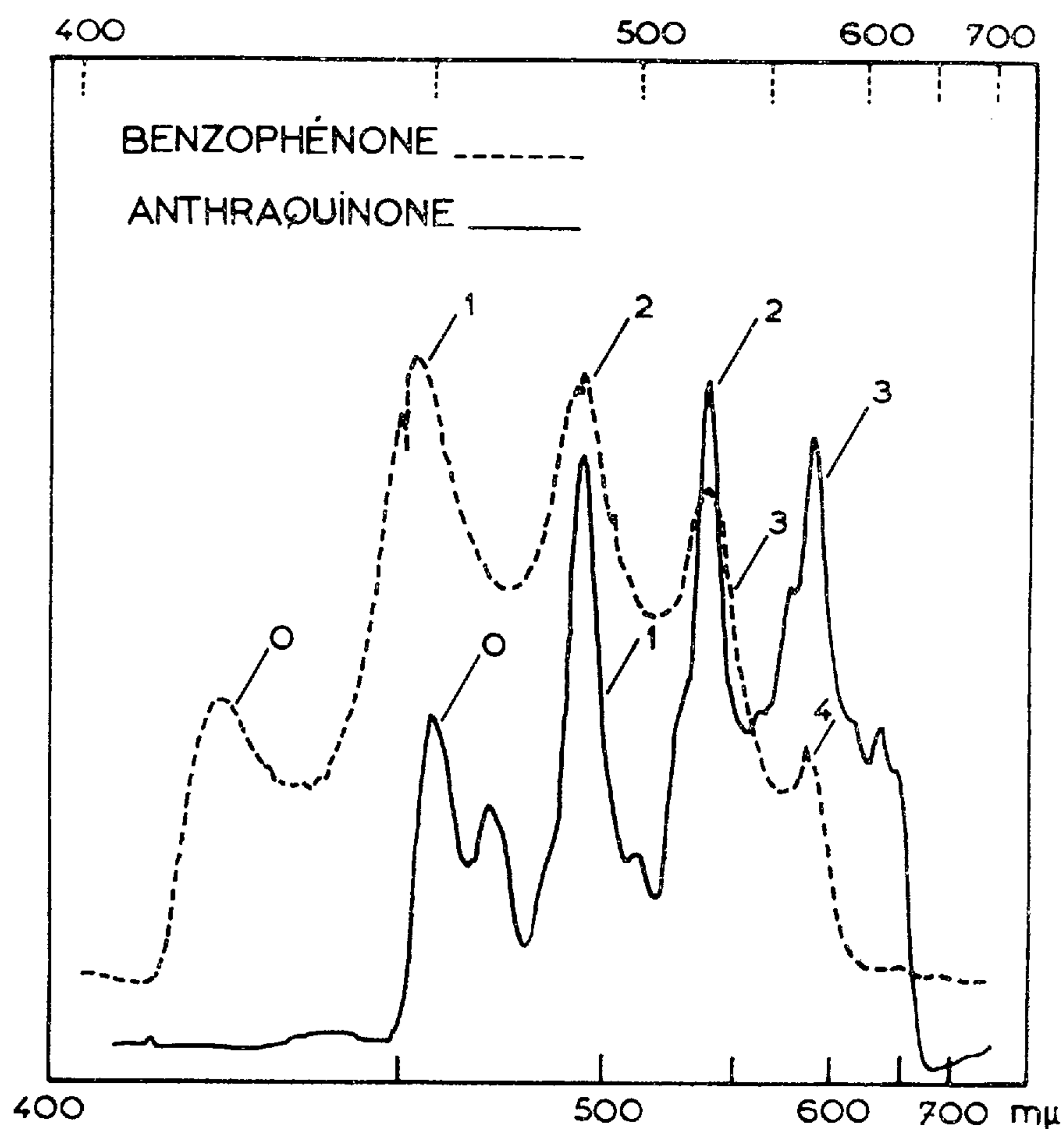
Anthracène. — La phosphorescence de l'anthracène est faible; une pose de 2 h nous a permis d'obtenir une bande fine en 6715 Å, à la limite de sensibilité de nos plaques photographiques : c'est sans doute le bord de la première des deux bandes 6 800 et 7 040 Å observées par G. N. Lewis et M. Kasha. Mais à mesure que la pose se prolonge il apparaît sur nos clichés les bandes de phosphorescence de l'anthraquinone 9-10 qui prend naissance par oxydation photochimique de l'anthracène.

Pyrène. — C'est le plus phosphorescent des composés que nous avons étudiés; les principales bandes du spectre très détaillé qui apparaît entre 5 435 et 6 480 Å sont des harmoniques ou des combinaisons des fortes bandes infrarouges 1100 et 1450 cm^{-1} [4].

On peut hésiter dans l'identification de la bande (0, 0) lorsque le spectre ne débute pas du côté violet par une très forte, sinon par la plus forte bande. Avec le pyrène la bande de plus courte longueur d'onde située en 5 110 Å est de très faible intensité. Nous l'avons adoptée comme bande (0, 0) car elle est à l'origine de la progression 1100 cm^{-1} qui comprend les plus fortes bandes.

Diphényle, fluorène, carbazol. — Nous avons rapproché ces dérivés

hétérocycliques du diphényle, comme l'a suggéré R. C. Heckman ([3]); en effet, les groupements CH^2 et NH ne participant pas à la résonance des noyaux benzéniques, on peut prévoir pour ces trois molécules des énergies comparables pour l'état fluorescent et l'état triplet. Pour le carbazol, la bande (o, o) très forte est en 4 090 Å, on peut donc identifier la bande (o, o) du fluorène avec une faible bande en 4 095 Å; mais on doit conclure que pour le diphényle la bande moyenne en 4 380 Å n'est que le second terme



de la progression 1589 cm⁻¹ qui rend compte des fortes bandes de phosphorescence de ce composé. Il faut donc augmenter de 1600 cm^{-1} la valeur de l'énergie du niveau métastable calculée par G. N. Lewis et M. Kasha ([1]) qui ont adopté pour bande (o, o) du diphényle la raie observée en 4 380 Å. Notre spectre du fluorène quoique plus complet que celui de R. C. Heckman ([3]) peut également s'interpréter avec les harmoniques de 1611 cm^{-1} et leurs combinaisons avec 841 cm^{-1}. Il en est de même pour le carbazol dont le spectre complet s'interprète bien avec les fréquences Raman 774, 1313 et 1630 cm^{-1} utilisées par R. C. Heckman.

Indol. — La progression 1607 cm^{-1} (et ses combinaisons avec 758 cm^{-1}) suffit à expliquer les huit bandes de notre spectre avec la bande (o, o) en 4 065 Å. Pour tous ces composés hétérocycliques, comme pour le diphényle, un fond continu intense accompagne les bandes [6].

Benzophénone, anthraquinone 9-10 (*fig.* 1). — Avec la benzophénone, on observe cinq bandes larges, équidistantes de 1595 cm^{-1}. Avec l'anthraquinone 9-10, la bande (o, o) est décalée vers le rouge et les bandes sont beaucoup plus fines, mais les plus intenses forment encore la progression 1600 cm^{-1}. Ainsi la fréquence de valence du C=o, qu'on observe en 1653 cm^{-1} dans la benzophénone et en 1680 cm^{-1} dans l'anthraquinone, n'apparaît pas en phosphorescence alors que dans les deux cas ce groupement est à l'origine de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde qu'on utilise pour l'excitation (transition $n \rightarrow \pi^\star$). Des résultats analogues ont été obtenus par V. Ermolaev et A. Terenin [6] sur des dérivés carboxylés du diphényle et du naphtalène : ces auteurs les ont interprétés par un transfert intramoléculaire de l'énergie d'excitation depuis l'état triplet du CO jusqu'à l'état triplet du squelette carboné. P. Pesteil et M. Barbaron [7] avaient déjà signalé qu'avec un cristal de benzophénone, les spectres de phosphorescence, « bleu » et « vert », obtenus respectivement à 290 et 14° K avaient des structures vibrationnelles différentes : à 290° K intervient la vibration 1660 du CO, à 14° K n'interviennent que les vibrations du benzène.

(1) G. N. LEWIS et M. KASHA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 2100.

(2) Les spectres de luminescence des monocristaux à 20 et à 4° K formés de bandes très fines, conduisent à une interprétation plus sûre (P. PESTEIL et A. ZMERLI, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 1079). On trouvera dans cet important Mémoire les références de nombreuses Notes aux *Comptes rendus* de P. Pesteil et ses collaborateurs, Mme L. Pesteil, MM. M. Barbaron et A. Zmerli. Du point de vue technique, l'étude des solutions à la température de l'azote liquide est infiniment plus simple que celle des monocristaux à la température de l'hydrogène ou de l'hélium liquide.

(3) R. C. HECKMAN, *J. Molecular Spectroscopy*, 2, 1958, p. 27.

(4) C. G. CANNON et G. B. B. M. SUTHERLAND, *Spectrochimica Acta*, 4, 1951, p. 373.

(5) C'est pourquoi les enregistrements de ces spectres avec une échelle des ordonnées linéaire en transparence, publiés par R. C. Heckman (*J. Molecular Spectroscopy*, 2, 1958, p. 27) sont d'une part moins détaillés que nos enregistrements avec une échelle linéaire en densité et, d'autre part, exagèrent l'importance de la bande (o, o) qui se place en dehors de ce fond continu.

(6) V. ERMOLAEV et A. TERENIN, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 699.

(7) P. PESTEIL et M. BARBARON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1789.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **Pierre Tardi**, un fascicule intitulé : *Guillaume Grandidier* (1873-1957);

par M. **Henri Humbert**, 1° un fascicule des *Notulæ systematicæ* qu'il dirige et qui contient son Mémoire : *Contributions à l'étude de la flore de Madagascar et des Comores;* 2° *Flore du Sahara septentrional et central*, par Paul Ozenda, dont il a écrit la *Préface;*

par M. **Pierre-Paul Grassé**, le fascicule XXXV de l' *Encyclopédie entomologique* contenant un Mémoire de Jean-A. Rioux intitulé :*Les culicides du « Midi » méditerranéen*, dont il a écrit la *Préface*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-Paul Grassé** :

Problèmes d'organisation et de fonctions chez les bactéries et les virus, publiés sous la direction de J.-André Thomas, par Jean Barraud, Nicole Dumas, Paul Giroud, Claude Hannoun, Paul Hauduroy, Pierre Lépine, André-Romain Prévot, Roger Vendrely.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Louis Gallien. *Problèmes et concepts de l'Embryologie expérimentale;*

2° Ministry of Information and Broadcasting Government of India. *Nuclear explosions and their effects*. Foreword by Jawaharlal Nehru ;

3° Académie des sciences de l'U. R. S. S., Institut astronomique de l'Université. B. V. Koukarkin, P. P. Parenago, You. I. Efremov, P. N. Kholopov. *Obchtchiï katalog peremennykh zvezd* (*Catalogue général des étoiles variables*). Tomes I et II;

4° 60 *years of the Japan Society of mechanical engineers* (en langue japonaise);

5° Académie esthonienne des sciences. Société des naturalistes. *Ornitoloogiline Kogumik*, I.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Phénomènes de perturbation singulière.* Note (*) de M[lle] **Denise Huet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note fait suite à une Note antérieure (1)

Les notations sont celles de ([1]).

4. *Application aux semi-groupes.* — On prend

$$H = L^2(\Omega) \quad \text{et} \quad \mathcal{D}(\Omega) \subset V \subset W \subset L^2(\Omega);$$

V étant toujours supposé séparable. On se donne sur V (resp. W) une forme sesqui-linéaire elliptique ([2]) $a(u, v)$ [resp. $b(u, v)$] à laquelle est attaché l'opérateur A (resp. B). D'après Lions ([3]), à $\varepsilon A + B$ (resp. B) correspond un semi-groupe $t \to X_\varepsilon(t)$ [resp. $t \to X(t)$] représentation continue de $t \geq 0$ dans $\mathcal{L}_s(L^2; L^2)$ ([4]).

Théorème 3. — *Si pour $f \in \mathcal{D}(\Omega)$, Af et Bf sont dans $\mathcal{D}(\Omega)$, et si V est dense dans W, alors quand $\varepsilon \to 0$, pour chaque $t \geq 0$, $X_\varepsilon(t) \to X(t)$ dans $\mathcal{L}_s(L^2, L^2)$; de plus pour $f \in \mathcal{D}(\Omega)$, $X_\varepsilon(t)f \to X(t)f$ dans W.*

On montre que pour chaque t, $X_\varepsilon(t)$ est un ensemble équicontinu de $\mathcal{L}(L^2, L^2)$; f étant alors donnée dans $\mathcal{D}(\Omega)$, posant $X_\varepsilon(t)f = u_\varepsilon(t)$ et $X(t)f = u(t)$, on se ramène au théorème 2.

Remarque 3. — Décomposons

$$a(u, v) = a_0(u, v) + a_1(u, v) \quad \text{avec} \quad a_0(u, v) = \overline{a_0(v, u)}$$

[resp. $b(u, v) = b_0(u, v) + b_1(u, v)$, avec $b_0(u, v) = \overline{b_0(v, u)}$]. Si nous faisons l'hypothèse supplémentaire suivante : il existe deux constantes > 0, α et α_1 telles que

$$|\operatorname{Re} a_1(u, v)| \leq \alpha |u|_V |v|_0 \quad \text{pour tout } u, v \in V$$

et

$$|\operatorname{Re} b_1(u, v)| \leq \alpha_1 |u|_W |v|_0 \quad \text{pour tout } u, v \in W,$$

nous obtenons, par application du théorème 2′ :

Théorème 3′. — *Si, pour $f \in \mathcal{D}(\Omega)$, Af et Bf sont dans V, et si V est dense dans W, alors quand $\varepsilon \to 0$, pour tout $t \geq 0$, $X_\varepsilon(t) \to X(t)$ dans $\mathcal{L}_s(L^2, L^2)$ et pour tout $f \in \mathcal{D}(\Omega)$ $X_\varepsilon(t)f \to X(t)f$ dans W.*

5. *Problèmes du deuxième ordre en t; perturbation singulière.* — Nous reprenons les notations du paragraphe 3 de ([1]). Nous dirons que $a(t; u, v)$ [resp. $b(t; u, v)$] vérifie l'hypothèse (5) [resp. (6)] si : $t \to a(t; u, v)$ [resp. $t \to b(t; u, v)$ est trois fois continûment différentiable]; alors pour tout $c > 0$, il existe des constantes positives $\alpha(c) = \alpha$, $\beta(c) = \beta$, $\gamma(c) = \gamma$ [resp. $\alpha_1(c) = \alpha_1$, $\beta_1(c) = \beta_1$, $\gamma_1(c) = \gamma_1$] telles que pour tout $t \in (0, c)$ et tout $u, v \in V$ (resp. tout $u, v \in W$) on ait

$$|a'(t; u, v)| \leq \alpha |u|_V |v|_V; \quad |a''(t; u, v)| \leq \beta |u|_V |v|_V; \quad |a'''(t; u, v)| \leq \gamma |u|_V |v|_V$$

[resp. $|b'(t; u, v)| \leq \alpha_1 |u|_W |v|_W$; $|b''(t; u, v|) \leq \beta_1 |u|_W |v|_W$; $|b'''(t; u, v)| \leq \gamma_1 |u|_W |v|_W$.]

Théorème 4. — *Nous supposons que $a(t; u, v)$ [resp. $b(t; u, v)$] vérifie les hypothèses (2′) et (5) [resp. (4′) et (6).]*

Soit $h(t) \in C_2$ *avec* $h(0) \in V$. *Soit une famille* $h_\varepsilon(t) \in C_2$, $\varepsilon > 0$, *avec* $h_\varepsilon(0) \in V$ *pour tout* ε, *telle que*

a. pour tout $s > 0$, $h_\varepsilon \to h$ *dans* $L^2((0, s); H)$ *et* h''_ε *est borné dans* $L^2((0, s); H)$.

b. $h_\varepsilon(0) \to h(0)$ *dans* V;

c. $h'_\varepsilon(0) \to h'(0)$ *dans* H.

Soit $u_\varepsilon(t)$ [*resp.* $u(t)$] *la* ([5]) *solution une fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* V (*resp.* W), *deux fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* H, *de*

$$(\varepsilon A(t) + B(t))u_\varepsilon(t) + \frac{d^2 u_\varepsilon(t)}{dt^2} = h_\varepsilon(t); \qquad u_\varepsilon(t) \in N_\varepsilon(t) \qquad \text{pour tout } t > 0;\ u_\varepsilon(0) = u'_\varepsilon(0) = 0$$

[*resp.* $B(t)u(t) + (d^2u(t)/dt^2) = h(t)$; $u(t) \in N(t)$ *pour tout* $t > 0$; $u(0) = u'(0) = 0$.]

Alors, si V *est dense dans* W, *quand* $\varepsilon \to 0$, *pour chaque* $t \geq 0$, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$ *dans* W *et* $u'_\varepsilon(t) \to u'(t)$ *dans* H, *et* $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon(t) \to 0$ *dans* V.

6. *Généralisations.* — On obtiendrait des résultats analogues en considérant, pour le premier ordre des opérateurs de la forme

$$\varepsilon A(t) + B(t) + C(t)\,(d/dt),$$

où $C(t)$ est une famille convenable d'opérateurs de $\mathcal{L}(H, H)$ (espace des applications linéaires continues de H dans H) et pour le deuxième ordre, des opérateurs de la forme

$$\varepsilon A(t) + B(t) + C(t)\,(d/dt) + D(t)\,(d^2/dt^2),$$

où $C(t)$ et $D(t)$ sont des familles convenables d'opérateurs de $\mathcal{L}(H, H)$.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) D. Huet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2373.

([2]) $a(u, v)$ (par exemple) elliptique signifie qu'il existe des constantes λ et $\alpha > 0$, telles que Re $a(u, u) + \lambda |u|_0^2 \geq \alpha |u|_V^2$ pour tout $u \in V$. Par suite $a(u, v)$ vérifie les hypothèses (1) et (2). De même $b(u, v)$ vérifie les hypothèses (3) et (4).

([3]) Lions, *Thèse* (*Acta Math.*, 94, 1955).

([4]) $\mathcal{L}_s(L^2, L^2)$ est l'espace des applications linéaires continues de L^2 dans L^2 muni de la topologie de la convergence simple.

([5]) Pour les théorèmes d'existence et d'unicité *voir* Lions, *Technical report* 1, Kansas, cité dans ([1]) et aussi Trèves, *Thèse*, Paris, 1958. On utilise ici la démonstration de Lions.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Équation de Monge-Ampère à trois variables.* Note de M. **Maurice Turpin**, présentée par M. René Garnier.

Nous appelons *équation de Monge-Ampère à trois variables indépendantes* toute équation aux dérivées partielles du second ordre susceptible d'être

remplacée par un système différentiel extérieur de la forme

$$\omega = 0,$$
$$\theta_1 \wedge \theta_2 \wedge \theta_3 = 0,$$

où l'on pose $\omega \equiv dz - p_1 dx_1 - p_2 dx_2 - p_3 dx_3$, et où θ_1, θ_2, θ_3 désignent trois formes de Pfaff distinctes en dx_1, dx_2, dx_3, dp_1, dp_2, dp_3, dont les coefficients dépendent de x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3, z. Nous supposerons ces coefficients analytiques. M. Lepage a déjà obtenu des résultats importants en appliquant à ces équations les méthodes du calcul différentiel extérieur. Nous suivrons la même voie, autant que possible. Parmi les résultats obtenus, retenons les suivants :

A. *Théorème d'existence, déduit de la théorie de E. Cartan sur les systèmes en involution.* — Soit une équation de Monge-Ampère, remplacée par le système

$$\omega \equiv dx_7 - x_4\, dx_1 - x_5\, dx_2 - x_6\, dx_3 \equiv B^i\, dx_i = 0,$$
$$\theta \equiv a_1^\alpha a_2^\beta a_3^\gamma\, dx_\alpha \wedge dx_\beta \wedge dx_\gamma \equiv \frac{1}{6} B^{\alpha\beta\gamma}\, dx_\alpha \wedge dx_\beta \wedge dx_\gamma = 0.$$

(Coefficients $B^{\alpha\beta\gamma}$ antisymétriques; tout indice latin $= 1, \ldots, 7$; tout indice grec $= 1, \ldots, 6$; nous adoptons la convention d'Einstein).

Posons

$$d\omega \equiv \frac{1}{2} B^{\alpha\beta}\, dx_\alpha \wedge dx_\beta \qquad \text{(coefficients antisymétriques)}.$$

a. On dira que *trois séries de nombres* (x_i^0, u_i^0, v_i^0) *définissent un élément intégral régulier à deux dimensions* d'origine (x_i^0) et de coordonnées (u_i^0, v_i^0) si, et seulement si :

α. les coefficients a_1^α, a_2^β, a_3^γ sont holomorphes dans le domaine de (x_1^0);

β. Le système $B^i u_i = 0$, $B^i v_i = 0$, $B^{\alpha\beta} u_\alpha v_\beta = 0$ est vérifié pour $x_i = x_i^0$, $u_i = u_i^0$, $v_i = v_i^0$;

γ. Le déterminant des coefficients de dx_4, dx_5, dx_6, dx_7 dans le système : $B^i dx_i = 0$, $B^{\alpha\beta} u_\alpha dx_\beta = 0$, $B^{\alpha\beta} v_\alpha dx_\beta = 0$, $B^{\alpha\beta\gamma} u_\alpha v_\beta dx_\gamma = 0$ est différent de zéro pour : $x_i = x_i^0$, $u_i = u_i^0$, $v_i = v_i^0$.

Le point (x_i^0) est dit alors un *point régulier*. Pour qu'un point soit régulier, il faut qu'il soit l'origine d'un élément intégral régulier à deux dimensions.

b. Nous appellerons *variété intégrale à deux dimensions*, V_2, toute solution de l'équation $\omega = 0$, dans laquelle on considère comme variables indépendantes deux seulement des variables x_1, x_2, x_3. Ainsi une variété intégrale V_2 est définie par des relations $x_i = f_i(u, v)$ où l'on a $(u, v) = (x_1, x_2)$ ou (x_2, x_3) ou (x_3, x_1).

c. On dira que la variété intégrale à deux dimensions V_2, passant au point régulier (x_i^0), correspondant aux valeurs $u = u_0$, $v = v_0$ y est *régulière* si, en posant

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial u}\right)_{0,0} = u_i^0, \qquad \left(\frac{\partial f_i}{\partial v}\right)_{0,0} = v_i^0$$

(dérivées partielles calculées pour $u=u_0$, $v=v_0$), l'élément intégral à deux dimensions défini par x_i^0, u_i^0, v_i^0 est régulier. Le théorème d'existence annoncé est le suivant :

Soit V_2 une variété intégrale analytique à deux dimensions, passant par le point régulier (x_i^0), régulière en ce point, et située sur l'une des variétés $x_1=x_1^0$, $x_2=x_2^0$ ou $x_3=x_3^0$.

Il existe alors une variété intégrale analytique à trois dimensions, et une seule, V_3, passant par le point (x_i^0) et contenant V_2. L'ensemble des variétés intégrales analytiques à trois dimensions passant par un point régulier dépend de deux fonctions arbitraires de deux arguments.

B. *Théorème sur les systèmes caractéristiques.* — Si l'un des systèmes caractéristiques admet trois intégrales premières distinctes, deux à deux en involution, il en admet quatre, et les systèmes caractéristiques sont confondus.

C. *Théorème permettant d'achever l'intégration, dans certains cas.* — Si les systèmes caractéristiques sont distincts, et si l'on connaît cinq fonctions distinctes, $u_1, \ldots, u_5$ des mêmes variables x_1, x_2, x_3, x_i, $x_j (i, j = 4,5$ ou $5,6$ ou $6,4)$, telles que u_1, u_2, u_3 soient des intégrales premières de l'un des systèmes caractéristiques, u_1, u_4, u_5 des intégrales premières de l'autre, le déterminant

$$\frac{D(u_1, u_2, u_4)}{D(x_1, x_2, x_3)}$$

n'étant pas nul identiquement, on peut obtenir la solution générale de l'équation de Monge-Ampère au moyen de deux quadratures.

Exemple. — On peut intégrer par cette méthode l'équation

$$p_{11}p_{22} - p_{12}^2 + Ap_{11} - 2Bp_{12} + Cp_{22} + AC - B^2 + D^2 = 0$$

où A, B, C, D désignent des constantes.

(1) E. CARTAN, *Bull. Soc. math.*, 39, 1911, fasc. 4, p. 352 à 442.

(2) E. GOURSAT, *Bull. Soc. math. Fr.*, 27, 1899, p. 1-34.

(3) TH. LEPAGE, A. *Équation du second ordre et transformations symplectiques*, Masson, Paris, 1954, p. 79-104, (*Colloque de Louvain*, 1953); B. *Sur une classe d'équations non linéaires du second ordre* (*Colloques du C. N. R. S.*, Nancy, 1956), p. 111.

ÉLASTICITÉ. — *Sur une méthode purement optique pour la mesure des modules d'élasticité* E *et de cisaillement* G *des corps isotropes transparents.* Note (*) de M. **MARZIO MARTINOLA**, présentée par M. Joseph Pérès.

Cette méthode consiste à mesurer les variations absolues de marche de rayons lumineux traversant une éprouvette soumise successivement à la flexion et à la torsion. En évaluant en outre le rapport du coefficient de Poisson ν au module d'élasticité E par une méthode précédemment décrite et en appliquant la théorie des erreurs de Gauss, on peut déterminer E, G et ν à 1 ou 2/1000e près.

Soit une lame plan-parallèle, d'épaisseur e, faite d'une matière transparente, d'indice n. Supposons qu'un rayon lumineux monochromatique s la traverse d'abord orthogonalement. Désignons par A, B deux points fixes de l'espace, situés sur le support de ce rayon, de part et d'autre de la lame. Faisons ensuite tourner cette dernière d'un petit angle α autour d'un axe parallèle à ses faces. Le chemin optique de la portion du rayon comprise entre les deux plans parallèles, passant respectivement par A, B et perpendiculaires au segment $\overline{AB}$, subira une variation Δ donnée par la formule connue suivante, utilisée d'habitude sous une forme différente

$$\Delta = \left\{ \frac{1}{\cos\beta} [n - \cos(\alpha - \beta)] - n + 1 \right\} e, \tag{1}$$

où β désigne l'angle de réfraction. On en tire, en tenant compte de la relation $\sin\alpha = n \sin\beta$:

$$\cos\alpha = 1 - \frac{\Delta\left(n + \frac{\Delta}{2e}\right)}{e(n-1) + \Delta}. \tag{2}$$

Pour de petites valeurs de α, nous pouvons poser : $\cos\alpha = 1 - (\alpha^2/2)$ et la formule (2) devient

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\Delta\left(n + \frac{\Delta}{2e}\right)}{e(n-1) + \Delta}}. \tag{3}$$

L'application de cette dernière relation à des éprouvettes convenablement choisies permet de déterminer successivement E *et* G. Considérons en effet d'abord une éprouvette prismatique, de section rectangulaire, prélevée dans la matière à étudier et appuyée à ses deux extrémités (*fig.* 1). Introduisons le système d'axes $Oxyz$ et supposons qu'un rayon lumineux monochromatique polarisé s, parallèle à z, traverse l'éprouvette en vibrant parallèlement à y. Si l'on applique à égale distance a des appuis deux forces P parallèles à z, de même grandeur et de même sens, la partie du prisme située entre ces deux forces est sous l'action d'un moment de flexion constant $M = Pa$. La transformée de l'axe est donc un arc de cercle et la section droite d'abscisse x contenant primitivement le rayon s tourne d'un angle $\alpha = Mx/EJ$, E étant le module d'élasticité et J le moment d'inertie $he^3/12$.

En introduisant cette valeur de α dans (3) et résolvant par rapport à E, on obtient, pour le module d'élasticité, la formule

$$E = \frac{Mx}{J} \sqrt{\frac{e(n-1) + \Delta}{2\Delta\left(n + \frac{\Delta}{2e}\right)}}. \tag{4}$$

Pour déterminer G, on utilise la même éprouvette ou une éprouvette analogue, mais encastrée à une extrémité et supportant à l'extrémité libre un couple

de torsion M_t (*fig.* 2). La section droite d'abscisse x contenant le rayon s tourne autour de l'axe x d'un angle α, donné par la formule connue

$$\alpha = \frac{k M_t x}{12 G J_1}, \quad \text{où} \quad k = 3\left[1 - \frac{192}{\pi^5}\frac{h}{e}\sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty}\frac{1}{m^5}\,\mathrm{tg}h\left(\frac{m\pi e}{2h}\right)\right]^{-1} \quad \text{et} \quad J_1 = \frac{eh^3}{12}.$$

Cette valeur de α, introduite dans (3), donne pour le module de cisaillement :

$$(5) \qquad G = \frac{k M_t x}{12 J_1}\sqrt{\frac{e(n-1)+\Delta}{2\Delta\left(n+\dfrac{\Delta}{2e}\right)}}.$$

En définitive, les mesures de E, G sont ramenées à celles des grandeurs P, a, M_t, x, e, h, n et Δ. Or, à l'aide de méthodes courantes, P, a, M_t, x peuvent être facilement déterminés à 1 ou 2/1000e près et e, h, n à moins de 1 °/₀₀. Un

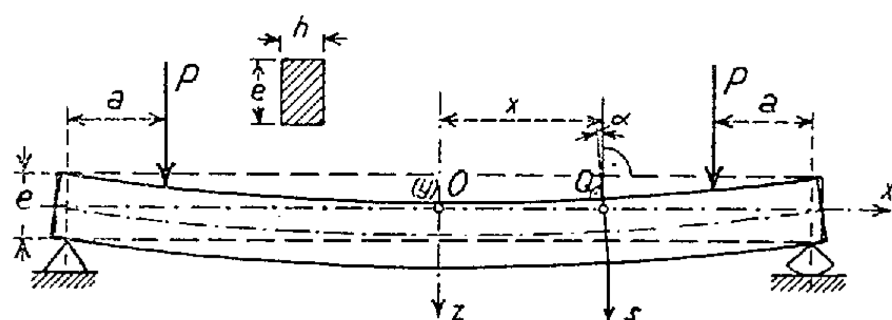


Fig. 1.

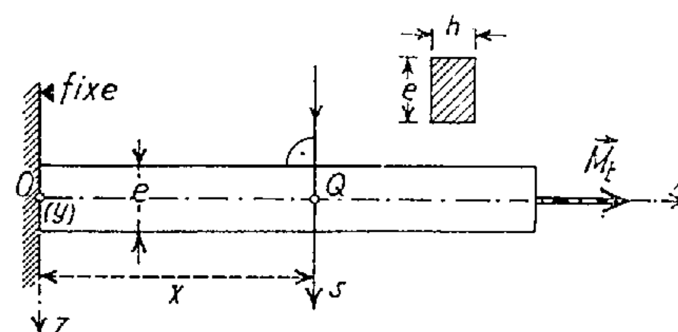


Fig. 2.

interféromètre permet d'autre part de mesurer Δ à 1 % près. Mais comme Δ figure sous une racine carrée dans les formules (4), (5), circonstance favorable à la précision des résultats, les erreurs moyennes de E et G obtenues sans répétition des observations sont en définitive inférieures à 1 %.

On réalise une plus grande précision en faisant les mesures dans différentes sections x et pour diverses valeurs de P, M_t, puis en calculant les valeurs les plus probables de E et G à l'aide de la *méthode des moindres carrés de Gauss*, ce qui offre de plus l'avantage de donner également les erreurs moyennes des résultats.

En évaluant en outre le rapport du coefficient de Poisson ν au module E par une méthode précédemment décrite ([1]), on peut encore considérablement améliorer les valeurs de E et G, grâce à la relation $G = E/2(1+\nu)$, et déterminer finalement E, G, ν à 1 ou 2/1000e près ([2]).

Nous avons appliqué cette méthode à l'*araldite* B, fournie par la S. A. Ciba, à Bâle. La grandeur Δ a été mesurée à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zehnder, en utilisant la lumière verte de l'arc du mercure ($\lambda = 0{,}5461\ \mu$). On a trouvé

$$E = 324{,}7 \pm 0{,}4\ \text{kg/mm}^2, \qquad G = 117{,}0 \pm 0{,}1\ \text{kg/mm}^2, \qquad \nu = 0{,}3877 \pm 0{,}0007.$$

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(¹) *Voir* H. FAVRE et M. MARTINOLA, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 50.

(¹) La présente étude, faite dans le Laboratoire de Photoélasticité de l'École polytechnique fédérale de Zurich, fera l'objet d'un mémoire détaillé qui paraîtra dans les Publications de ce laboratoire.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'élimination des tensions secondaires engendrées par de grandes déformations en photoélasticité tridimensionnelle.* Note (*) de M. **WALTER SCHUMANN**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les matières utilisées en photoélasticité tridimensionnelle pour déterminer la répartition des tensions accusent une assez faible biréfringence accidentelle. Elles doivent donc subir de grandes déformations si l'on veut obtenir des effets optiques suffisants. Le but de cette étude est de montrer comment il est possible d'éliminer les tensions secondaires engendrées par ces déformations.

Pour évaluer les tensions dans un solide, on utilise le plus souvent, en photoélasticité tridimensionnelle, la *méthode du figeage des contraintes*, basée sur une propriété que possèdent certaines résines artificielles. A une température élevée, en chargeant un modèle fait d'une telle matière, on obtient des déformations et une biréfringence qui restent « figées » dans la pièce après refroidissement, même si l'on supprime les forces extérieures. En découpant ensuite le corps en lames minces, on peut étudier chacune d'elles par les procédés connus de la photoélasticité bidimensionnelle et déterminer ainsi les tensions.

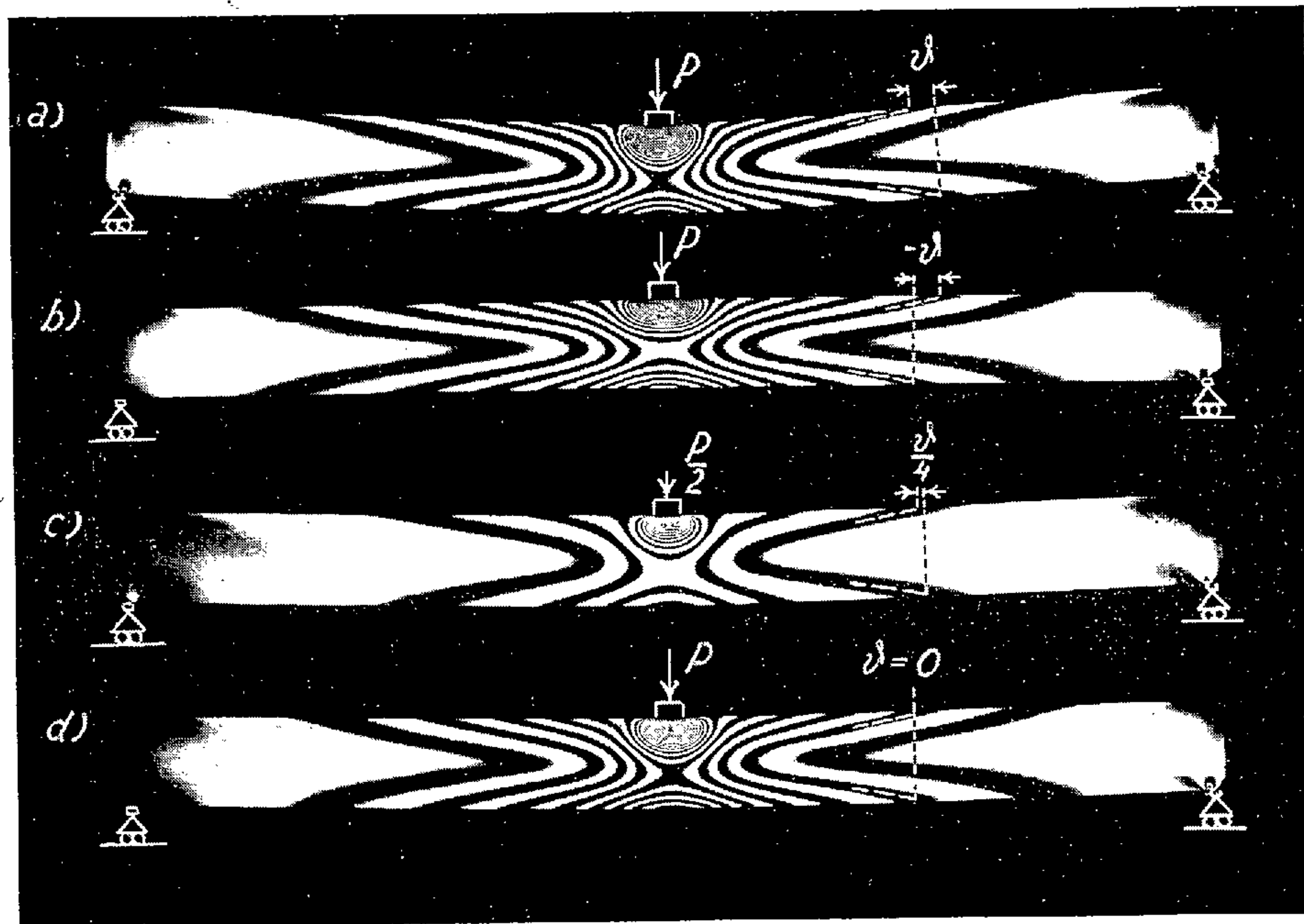
Un désavantage de cette méthode est que les résines en question deviennent peu biréfringentes, lorsqu'on les soumet à l'action de forces. D'autre part, comme il existe toujours dans un modèle une certaine biréfringence latente et que le poids propre joue un rôle perturbateur non négligeable, il est nécessaire d'avoir une biréfringence accidentelle notable. Or, un tel effet optique ne peut être obtenu ici que par de grandes déformations, engendrant presque toujours des tensions secondaires. La figure *a*, par exemple, montre les lignes isochromes d'une lame méridienne découpée dans une plaque circulaire fortement fléchie, reposant le long de son pourtour et supportant au centre une force P. Dans les domaines éloignés du centre et des appuis, les isochromes devraient être symétriques par rapport au feuillet moyen, en vertu de la théorie de Kirchhoff. La figure *a* révèle par contre un décalage ϑ des deux extrémités d'une isochrome, dû aux tensions secondaires engendrées par l'étirage du feuillet moyen. *Nous proposons d'utiliser l'un des procédés généraux suivants pour éliminer de telles tensions parasites.*

Considérons un point A du corps, où nous voulons déterminer une composante de tension σ quelconque, dépendant d'une force extérieure P. Si la matière est élastiquement déformable, on peut poser

$$\sigma(P) = a_1 P + a_2 P^2 + \ldots, \tag{1}$$

où $a_1 P = \sigma_0$ désigne la tension sans effet secondaire cherchée, donc la tension qui existerait si les déformations étaient très petites. Soit maintenant un autre corps, ayant en principe la même forme que le précédent, mais accusant des déformations initiales égales à celles qu'aurait le premier corps sous la charge $-$P. Au point correspondant à A, la tension produite en appliquant la force P sur le modèle sera

$$\sigma^{\star}(P) = a_1 P - a_2 P^2 + \ldots . \tag{2}$$



La figure *b* par exemple montre les isochromes d'une lame méridienne découpée dans une plaque circulaire avec déformation initiale correspondant à la charge $-$P. Sous l'action de la force P, cette plaque n'accuse pas de déformation finale, conformément à une loi énoncée par L. Föppl (1), mais le décalage $-\vartheta$ des isochromes est sensiblement égal et de signe contraire à celui de la première plaque. En négligeant les termes d'ordres supérieurs au second, on déduit de (1) et (2) :

$$\sigma_0(P) = a_1 P = \frac{1}{2}[\sigma(P) + \sigma^{\star}(P)]. \tag{3}$$

En mesurant σ et $\sigma^{\star}$, on obtient ainsi la valeur cherchée σ_0.

On peut aussi construire un modèle avec une déformation initiale correspondant à un état de charge $-P/2$. En appliquant ensuite sur ce corps la force P, on élimine directement les tensions secondaires, comme le montre l'exemple de la figure *d*, où $\vartheta = 0$. Dans ce cas, pour obtenir la forme initiale,

il faut d'abord charger un modèle préliminaire avec la force — $P/2$ et mesurer les déformations. S'il s'avère difficile d'appliquer une telle force, on peut également charger le modèle avec la force $+P/2$ et considérer, à la place de chaque point du contour du corps ainsi déformé, le point symétrique de ce point par rapport à celui correspondant du corps non déformé. Ainsi, la plaque de la figure *c* a permis de déterminer la forme initiale de la plaque de la figure *d*.

Si l'on veut éviter la construction toujours délicate d'un modèle accusant des déformations initiales données, les effets secondaires peuvent encore être éliminés d'une autre manière. Dans un modèle ordinaire, soumis à la force $P/2$, on a en vertu de (1) :

$$\sigma\left(\frac{P}{2}\right) = a_1\frac{P}{2} + a_2\frac{P^2}{4} + \ldots. \tag{4}$$

En éliminant a_2 entre (1) et (4) et en remplaçant $a_1 P$ par σ_0, on obtient la valeur cherchée

$$\sigma_0(P) = 4\sigma\left(\frac{P}{2}\right) - \sigma(P), \tag{5}$$

qui a ici le sens d'une extrapolation des valeurs mesurées $\sigma(P/2)$ et $\sigma(P)$.

Les méthodes d'élimination décrites ont été vérifiées par diverses expériences (²).

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(¹) L. Föppl, *Sitzungsber. Bayer. Akad. der Wissenschaften*, Math.-nat. Kl., n° 4, 1953.

(²) Un compte rendu détaillé des résultats de ces expériences paraîtra dans les Publications du Laboratoire de photoélasticité de l'École Polytechnique fédérale de Zurich.

RELATIVITÉ. — *De la trajectoire d'une particule d'épreuve sans spin dans le champ gravitationnel d'une masse douée de spin.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Suite du développement de notre théorie de l'effet gravitationnel de spin (¹), (²).

1. *Remarque sur la définition générale de la force finie en Relativité.* — Nous avons montré (³), (⁴) que la définition covariante de la force finie qui s'impose en Dynamique relativiste du point matériel sans spin et de masse propre m_0 constante est un tenseur antisymétrique du second rang $F^{\overset{ij}{\vee}}$, la loi du mouvement étant alors ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; les dérivées sont prises par rapport au temps propre τ)

$$p'^i \equiv m_0 V'^i = F^{\overset{ij}{\vee}} V_j, \qquad V_j \equiv x'_j, \qquad V_i V^i = -c^2. \tag{1}$$

On peut remarquer que l'effet « absolu » de la force par unité de masse propre, $F^{\underset{\vee}{ij}}/m_0$, est formellement identique à l'effet « relatif » d'une rotation instantanée $\Omega^{\underset{\vee}{ij}} \equiv G'^{\underset{\vee}{ij}}$ du quadrèdre lorentzien, les trois $\Omega^{\underset{\vee}{u4}}$ ($u, v, w = 1, 2, 3$) représentant un « changement de vitesse » du repère générateur d'un effet inertial ordinaire, et les trois $\Omega^{\underset{\vee}{uv}}$ une « vitesse angulaire spatiale » génératrice d'un effet inertial de Coriolis. Cette remarque rend très imagée l'expression du principe de d'Alembert en Relativité restreinte.

Dans la théorie que nous proposons d'un hypothétique effet gravitationnel de spin ([1]), ([2]), il apparaît un « champ gravitationnel de spin » $G'^{\underset{\vee}{ij}} = F^{\underset{\vee}{ij}}/m_0$ qui est « équivalent » à un champ de rotations du quadrèdre lorentzien.

2. *Notre loi du mouvement d'une particule d'épreuve sans spin dans le champ d'une masse grave douée de spin est* ([2])

$$V'^i = \left(G'^{\underset{\vee}{ij}}\right) V_j. \tag{2}$$

Dans l'hypothèse, physiquement importante, où $G^{\underset{\vee}{ij}}$ reste petit et assimilable à un infiniment petit du premier ordre, cette équation se récrit

$$W^i = G^{\underset{\vee}{ij}} V_j, \tag{3}$$

où V_j désigne la « vitesse à l'infini amont » de la particule, en une région de l'espace-temps où $G^{\underset{\vee}{ij}}(x)$ est supposé nul : nous avons fait remarquer ([1]) qu'alors la « vitesse transversale » W^i joue un rôle analogue à la « vitesse induite » des aérodynamiciens, et

$$U^i = V^i + W^i \tag{4}$$

un rôle analogue à leur « vitesse résultante ».

3. *A l'approximation quasi minkowskienne, les parties antisymétriques* $\varphi_{ij} \equiv g_{\underset{\vee}{ij}}$ *et* $f^{ij} \equiv g^{\underset{\vee}{ij}}$ *du tenseur fondamental de la géométrie à connexion affine se comportent comme les composantes co- et contrevariantes d'un tenseur minkowskien :* c'est ce qui ressort des formules de Mme Tonnelat ([5]) si l'on note que, dès que les $g_{\underline{ij}} - \eta_{ij} \ldots$ et les $g_{\underset{\vee}{ij}} \ldots$ sont assimilés à des infiniment petits du premier ordre, les déterminants $\varphi = |\varphi_{ij}|$ et $1/f = |f^{ij}|$ sont nuls à l'ordre zéro, les quotients de déterminants γ/g et $g/h \simeq 1$ à cet ordre, et les $\gamma_{ij} \equiv g_{\underline{ij}}$ et $h^{ij} \equiv g^{\underline{ij}}$ équivalents au tenseur métrique η_{ij}, η^{ij} de Minkowski. Les formules de Mme Tonnelat ([5]) se récrivent alors

$$f^{ij} \simeq \eta^{ik}\eta^{jl}\varphi_{kl}, \qquad \varphi_{ij} \simeq \eta_{ik}\eta_{jl} f^{kl}, \tag{5}$$

C. Q. F. D.

4. *Dans l'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin, où les deux indices du tenseur inertial asymétrique* T_{ij} *jouent physiquement des rôles différents, il semble*

inévitable que les deux indices du tenseur fondamental g_{ij} joueront également des rôles physiques différents.

Postulons qu'une élévation d'indice par le g^{ij} asymétrique sera physiquement interprétable. Il est nécessaire alors de *définir* sur quel indice se fera la sommation : disons que ce sera le second. Alors, il est nécessaire que l'abaissement d'indice par le g_{ij} se fasse avec sommation sur le premier indice :

$$(6) \qquad x^i = g^{ij} x_j, \qquad x_i = g_{ji} x^j;$$

en effet, du fait des relations fondamentales

$$(7) \qquad g^{ik} g_{il} = g^{ki} g_{li} = \delta_l^k,$$

c'est ainsi seulement que le produit des deux opérations (6) donnera la transformation identique.

A l'approximation quasi minkowskienne, le fait précédent est en relation étroite avec l'inversion d'une rotation infinitésimale. En effet, puisqu'à cette approximation $G_{ij} \equiv g_{\underset{\vee}{ij}}$, $G^{ij} \equiv g^{\overset{ij}{\vee}}$ se comporte comme un tenseur minkowskien, à *un* vecteur de la « métrique asymétrique » g_{ij}, g^{ij} correspondront *deux* vecteurs minkowskiens, savoir U_i et V_i tels que

$$(8) \qquad U^i = (\delta^{ij} + G^{ij}) V_j, \qquad V_i = (\delta_{ij} - G_{ij}) U^j;$$

mais, au premier ordre,

$$(9) \qquad (\delta^{ij} + G^{ij})(\delta_{jk} - G_{jk}) = \delta^i_k, \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

5. Du fait qu'un quadrivecteur de la « métrique asymétrique » (au sens précédemment dit) possède, à l'approximation quasi minkowskienne, *deux* images U^i et V^i dans l'espace-temps de Minkowski, il semble très naturel de postuler : A. *Une loi d'extrémum sur les lignes de l'un des deux champs, disons* U^i (et en particulier la loi $U^i = \text{Cte}$ à l'approximation quasi minkowskienne); B. *L'interprétation de l'autre champ,* V^i, *comme celui des quadrivitesses cinématiquement observables.* Ces deux postulats s'inspirent manifestement de la mécanique analytique du point électriquement chargé, où l'on a une loi d'action stationnaire pour le champ de l'impulsion-énergie totale P^i et où la transformation $p^i = P^i - QA^i$ permet de passer de P^i à la quadrivitesse $V^i = p^i/m_0$.

Or, *le postulat* A. *équivaut à la conclusion de D. W. Sciama* ([6]), savoir que la trajectoire est une géodésique de la métrique riemannienne $h^{ij} \equiv g^{\overset{ij}{-}}$; et *le postulat* B. *équivaut alors à la loi du mouvement observable que nous avons proposée* ([1]) ([2]).

Remarquons bien que si un quadrivecteur u_i est tel qu'on ait au sens (6) $u_i u^i = -c^2$, ses deux images U^i et V^i dans les métriques riemanniennes (h) et (γ) sont l'une et l'autre du genre temps.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 237 et 516.

(2) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1092. Nous avons aujourd'hui changé le signe du G^{ij}, G_{ij} de cette Note et des deux précédentes.

(3) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 743.

(4) *La théorie de la Relativité restreinte*, Paris, Masson, 1949, p. 103.

(5) *La théorie du champ unifié d'Einstein*, Paris, Gauthier-Villars, 1955, équ. (I.18 *a*) et (I.19 *a*), p. 15; nos notations sont, aux indices près, celles de Mme Tonnelat.

(6) *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **54**, 1958, p. 79-80.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'espace de parité du champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Takehiko Takabayasi**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Comme on le sait, le champ de neutrino à 4-composantes, qui satisfait au

$$\gamma_\mu \partial_\mu \psi = 0, \tag{1}$$

est invariant par la transformation

$$\psi \to \psi' = \zeta \gamma_5 \psi \qquad (|\zeta| = 1), \tag{2}$$

ce que nous appelons « conjugaison de parité », comme il altère la parité intrinsèque de ψ (tout en conservant sa « chiralité »). Cette symétrie assure la disparition de la masse propre du neutrino.

L'équation (1) est invariante par la transformation plus générale

$$\psi' = e^{i\alpha\gamma_5}\psi, \tag{3}$$

ce qui signifie la rotation dans l'espace de parité à 2-dimensions (1), comme on peut réexprimer (3) dans la forme

$$\begin{pmatrix} \psi' \\ i\gamma_5\psi' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi \\ i\gamma_5\psi \end{pmatrix}. \tag{4}$$

L'objet de cette Note est de signaler qu'une situation analogue à celle ci-dessus subsiste pour le *champ de Maxwell.*

Le champ libre de Maxwell se représente par le tenseur électromagnétique $F_{\mu\nu} = -F_{\nu\mu}$, qui satisfait aux

$$\varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda}\,\partial_\nu F_{\varkappa\lambda} = 0, \tag{5}$$

$$\partial_\nu F_{\mu\nu} = 0. \tag{6}$$

$F_{\mu\nu}$ est un tenseur réel, comme (2)

$$\begin{cases} F_{ij} = H_k = \text{réel}, & (ijk) \sim (123); \\ F_{k4} = -iE_k = \text{imaginaire pur}. \end{cases} \tag{7}$$

Considérons maintenant la transformation qui altère $F_{\mu\nu}$ en son dual $\hat{F}_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} \to F'_{\mu\nu} = \hat{F}_{\mu\nu} \equiv \eta\,\frac{i}{2}\,\varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda} F_{\varkappa\lambda}, \qquad (\eta = \pm 1) \tag{8}$$

$\hat{F}_{\mu\nu}$ étant encore un tenseur réel :

(9) $$\hat{F}_{ij} = \eta E_k, \quad (ijk) \sim (123); \quad \hat{F}_{k4} = i\eta H_k.$$

Évidemment $F_{\mu\nu}$ et $\hat{F}_{\mu\nu}$ ont différentes propriétés de transformation pour le renversement d'espace ($F_{\mu\nu}$ est tenseur vrai tandis que $\hat{F}_{\mu\nu}$ est pseudotenseur), et donc (8) représente *la conjugaison de parité intrinsèque pour le champ électromagnétique* ([3]). La transformation (8) échange les équations (5) et (6), et donc l'ensemble des équations du champ reste invariant.

Il est à remarquer que la *conjugaison de charge* pour le champ électromagnétique est réalisée par la répétition des transformations (8), puisqu'alors

(10) $$F_{\mu\nu} \rightarrow \hat{\hat{F}}_{\mu\nu} = -F_{\mu\nu}.$$

2. Ensuite, correspondant à (3) pour le cas de spineur, nous pouvons considérer la généralisation de la conjugaison de parité (8) tel que

(11) $$F_{\mu\nu} \rightarrow F'_{\mu\nu} = a F_{\mu\nu} + b \hat{F}_{\mu\nu},$$

où a et b doivent être réels et au surplus nous imposons la condition

(12) $$a^2 + b^2 = 1.$$

Les équations de champ sont encore invariantes par (11). (12) est requise pour que le tenseur d'impulsion-énergie

(13) $$T_{\mu\nu} = F_{\mu\rho} F_{\nu\rho} - \frac{1}{4} \delta_{\mu\nu} F^2_{\rho\sigma}$$

reste aussi invariant ([4]). Ceci est vérifié en utilisant des formules ([5]) :

(14) $$\begin{cases} \hat{F}_{\mu\rho} \hat{F}_{\nu\rho} = F_{\mu\rho} F_{\nu\rho} - \dfrac{1}{2} \delta_{\mu\nu} F^2_{\rho\sigma}, \\ F_{\mu\rho} \hat{F}_{\nu\rho} = \dfrac{1}{4} \delta_{\mu\nu} F_{\rho\sigma} \hat{F}_{\rho\sigma}. \end{cases}$$

La transformation (11) avec (12) est récrite :

(15) $$F'_{\mu\nu} = \cos\lambda . F_{\mu\nu} + \frac{i}{2} \eta \sin\lambda . \varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda} F_{\varkappa\lambda},$$

λ signifiant l'angle de rotation dans l'espace de parité.

3. Pour exprimer la transformation (11) dans la forme plus analogue à (3), nous prenons la représentation du champ de Maxwell en termes du tenseur « self-dual ». Ceci est défini par

(16) $$\overline{F}_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} + i \hat{F}_{\mu\nu},$$

et satisfait aux équations de la même forme que l'original :

(17) $$\varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda} \partial_\nu \overline{F}_{\varkappa\lambda} = 0, \quad \partial_\nu \overline{F}_{\mu\nu} = 0.$$

Désignant là trois (*complexes*) composants indépendants de $\overline{F}_{\mu\nu}$ comme

(18) $$\overline{F}_{ij} = -\eta \overline{F}_{k4} = H_k + i\eta E_k \equiv \varphi_k, \qquad (ijk) \sim (123)$$

(17) se réexprime comme [6]

(19) $$\begin{cases} i\eta\, \partial_0 \varphi_i + \varepsilon_{ijk}\, \partial_j \varphi_k = 0, & \left(\partial_0 \equiv \dfrac{\partial}{c\, \partial t}\right), \\ \partial_k \varphi_k = 0. \end{cases}$$

Celles-ci sont évidemment invariantes par

(20) $$\varphi_k \rightarrow e^{-i\lambda} \varphi_k.$$

D'autre part notre transformation précédente (15) correspond à celle de $\overline{F}_{\mu\nu}$:

$$\overline{F}_{\mu\nu} \rightarrow e^{-i\lambda}\, \overline{F}_{\mu\nu},$$

ce qui est identique à (20). Ainsi dans ce formalisme l'invariance dans l'espace de parité s'exprime comme l'invariance de jauge.

4. La symétrie dans l'espace de parité exprimée plus haut assure la disparition de la masse propre du photon, de même que pour le cas du neutrino. En effet le champ vectoriel à masse non-nulle (le méson vectoriel), qui satisfait aux [7] :

(I) $$(\square - \mu^2)\, \varphi_\mu = 0, \qquad \partial_\mu \varphi_\mu = 0,$$

manque d'une telle propriété de symétrie. Pour s'en rendre compte il est tout d'abord nécessaire de représenter ce champ dans les termes d'un tenseur antisymétrique *seul*. Réellement les équations (I) sont équivalentes, pourvu que $\mu \neq 0$, à l'ensemble des équations pour un tenseur $f_{\mu\nu} = -f_{\nu\mu}$:

(II$_a$) $$\varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda}\, \partial_\nu f_{\varkappa\lambda} = 0,$$

(II$_b$) $$(\square - \mu^2) f_{\mu\nu} = 0.$$

Cette équivalence est vérifiée par l'intermédiaire d'une encore autre représentation du même champ :

(III) $$f_{\mu\nu} = \partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu, \qquad \partial_\nu f_{\mu\nu} = -\mu^2 \varphi_\mu.$$

Adoptant la représentation (II), on remarque que l'équation (6) dans le cas de Maxwell se remplace par (II$_b$) dans le cas de $m \neq 0$, ce qui détruit la symétrie par conjugaison de parité $f_{\mu\nu} \rightarrow \hat{f}_{\mu\nu}$.

La symétrie du champ électromagnétique dans l'espace de parité se détruit aussi par l'interaction avec des particules chargées, car (6) se modifie alors à $\partial_\nu F_{\mu\nu} = (1/c) j_\mu$. C'est une circonstance différente du cas de neutrino, où l'interaction réduit l'invariance dans la mesure qu'elle retient l'invariance par la conjugaison de parité (2) avec $\zeta = +1$ (le neutrino gauche à 2-composantes).

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) *cf.* T. TAKABAYASI, *Nuclear Physics*, **6**, 1958, p. 477.

([2]) $(ijk) \sim (123)$ signifie que (ijk) est une permutation circulaire de (123).

([3]) La transformation (8) implique que $\vec{H} \to \eta \vec{E}$, $\vec{E} \to -\eta \vec{H}$.

([4]) Il est à remarquer que la transformation (11) laisse $T_{\mu\nu}$ invariant quoiqu'elle change le lagrangien $\mathcal{L}$. [En particulier, $\mathcal{L} \to -\mathcal{L}$ par (8).]

([5]) *Voir* T. TAKABAYASI, *Suppl. Prog. Theor. Phys.*, n° 4, 1957, p. 61.

([6]) Cette représentation est donnée, *e. g.*, dans R. H. GOOD, *Phys. Rev.*, **105**, 1957, p. 1914. Les propriétés de φ_k sont données dans T. TAKABAYASI, *Handed spinors and the theory of relativistic field*. (Mémoire ronéographié, 1958).

([7]) L. DE BROGLIE, *Une nouvelle conception de la lumière*, HERMANN, 1934; PROCA, *J. Phys. Radium*, **7**, 1936, p. 347; YUKAWA, SAKATA et TAKETANI, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **20**, 1938, p. 319.

(Institut Henri Poincaré.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les champs magnétiques à force libre.*

Note de M. **JOHN CARSTOIU**, présentée par M. Henri Villat.

Les champs magnétiques à force libre sont caractérisés par

$$\text{rot}\,\overline{H} \times \overline{H} = 0, \tag{1}$$

où $\overline{H}$ est le champ magnétique. Ces champs, qui apparemment existent dans des espaces interstellaires, ont été considérés par S. Lundquist ([1]), R. Lüst et A. Schlüter ([2]), S. Chandrasekhar ([3]), Chandrasekhar et P. C. Kendall ([4]), Chandrasekhar et L. Woltjer ([5]), Woltjer ([6]) et autres.

La relation (1) signifie que

$$\text{rot}\,\overline{H} = \alpha \overline{H}, \tag{2}$$

où $\alpha = J/H$ (J étant la magnitude de la densité de courant J) est, en général, une fonction de x, y, z et du temps t, vérifiant la condition

$$\overline{H}.\text{grad}\,\alpha = 0. \tag{3}$$

Le cas $\alpha = \text{Cte}$ a été notamment étudié par les auteurs cités, à cause de ses applications pratiques. Nous allons donner brièvement dans cette Note quelques extensions de ces théories qui présenteront peut-être quelque intérêt.

1. Considérons l'équation de l'induction hydromagnétique

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} = \text{rot}(\overline{v} \times \overline{H}) + \eta \nabla^2 \overline{H}, \tag{4}$$

où $\overline{v}$ est la vitesse d'une particule fluide et $\eta = (\mu\sigma)^{-1}$ est le coefficient de diffusion magnétique. En tenant compte de (2), la dernière équation s'écrit

$$\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} = \text{rot}(\overline{v} \times \overline{H}) + \eta(\overline{H} \times \text{grad}\,\alpha - \alpha^2 \overline{H}). \tag{5}$$

D'où, après quelques manipulations faciles et en intégrant sur le volume V occupé par le fluide à l'instant t,

(6) $$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \frac{\mu H^2}{2}\,dV = -\int_S (\overline{E}\times\overline{H}).d\overline{S} - \int_V \frac{J^2}{\sigma}\,dV.$$

Il est à remarquer que l'équation (6) a la même expression que celle obtenue si le milieu était au repos (théorème de Poynting). D'autre part, elle indique la présence de courants électriques sur la surface S, parce que, autrement, $\overline{H} = (H/J)\overline{J}$ deviendrait indéterminé.

Il est facile de vérifier que la condition (3) peut être maintenant remplacée par

(7) $$\overline{H}.\mathrm{grad}\left(\frac{D\alpha}{Dt}\right) = 0.$$

2. Supposons que α soit une fonction de t seulement. L'équation (5) devient

(8) $$\frac{\partial\overline{H}}{\partial t} = \mathrm{rot}(\overline{v}\times\overline{H}) - \beta\overline{H},$$

avec $\beta = \eta\alpha^2$. En tenant compte de l'équation de continuité hydrodynamique, il vient

(9) $$\frac{D}{Dt}\left(\frac{\overline{H}}{\rho}\right) = \left(\frac{\overline{H}}{\rho}.\nabla\right)\overline{v} - \beta\frac{\overline{H}}{\rho}.$$

Posons $\gamma = e^{\int_0^t \beta\,dt}$ et multiplions par γ; on a

(10) $$\frac{D}{Dt}\left(\frac{\gamma\overline{H}}{\rho}\right) = \left(\frac{\gamma\overline{H}}{\rho}.\nabla\right)\overline{v}.$$

Avec les variables de Lagrange, l'équation (10) s'écrit

(11) $$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\gamma H_j}{\rho}\frac{\partial a_i}{\partial x_j}\right) = 0; \qquad i, j = 1, 2, 3.$$

Par suite, il vient

(12) $$H_i = \frac{\rho}{\rho^0} H_j^0\, e^{-\int_0^t \beta\,dt}\,\frac{\partial x_i}{\partial a_j}.$$

Le champ magnétique s'amortit donc exponentiellement avec t. Dans le cas où $\alpha = $ Cte. et où le fluide est au repos ($x_i \equiv a_i$), on retrouve un résultat important de Lundquist, Chandrasekhar et Kendall.

3. La charge électrique est ([1])

(13) $$\eta = -\varepsilon\,\mathrm{div}(\overline{v}\times\overline{H}) = -\varepsilon\overline{H}.(2\overline{\omega} - \alpha\overline{v}),$$

où $\overline{\omega}$ est le tourbillon. Il s'ensuit que cette charge s'évanouit avec t, comme $\overline{H}$.

([1]) *Arkiv. Fysik*, 2, 1950, p. 361.

(2) *Z. Astrophys.*, 34, 1954, p. 263.
(3) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 42, 1956, p. 1.
(4) *Astrophys. J.*, 126, 1957, p. 457.
(5) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 44, 1958, p. 285.
(6) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 44, 1958, p. 489.
(7) *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, voir p. 139.

THERMOCINÉTIQUE. — *La chaleur se propage-t-elle?*
Note de M. **Pierre Vernotte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. On a parlé longtemps de propagation de la chaleur et c'est en réaction contre ce terme impropre que, reprenant la terminologie de Fourier (les mouvements de la chaleur), nous avions créé le vocable de *thermocinétique*. En fait, si l'on s'en tient au sens étymologique, se propage ce qui est régi par une équation de type hyperbolique pur. Pratiquement on parlera encore de propagation si le signal reçu reste, dans sa nature, suffisamment analogue au signal émis. Mais cette propagation imparfaite soulève des problèmes très difficiles.

Depuis les progrès de la cybernétique, certains admettraient qu'il y a toujours propagation puisque, par l'intermédiaire de la fonction de transfert, on peut toujours relier signal émis et signal reçu. Mais la question n'est pas qu'il existe une relation entre les deux signaux, mais que cette relation puisse permettre d'identifier le signal reçu; et dans le cas du signal thermique, il faut y renoncer.

En effet, le milieu étant initialement au repos thermique, le signal entretenu $T(t)$ vient brusquement le frapper au temps $t=0$. A la distance x et au temps t, on reçoit le signal (D est la diffusivité thermique) :

$$\Theta(t)=\frac{x}{2\sqrt{\pi D}}\int_0^t T(t)\exp\left[-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}\right](t-\tau)^{-\frac{3}{2}}d\tau.$$

On interpréterait la réception Θ en inversant cette intégrale. Mais on voit sans calcul que l'étouffement de T varie d'une façon considérable au cours du temps, de sorte que l'allure caractéristique de T, très amortie, l'étant de façon très variable, on ne pourra reconnaître, dans Θ, les particularités de T.

Pour étudier la question générale d'une façon précise, il est commode de remarquer que tout signal $f(t)$ pouvant se représenter, par l'intégrale de Fourier, comme constitué d'une infinité de fréquences élémentaires d'amplitude $A(\omega)\,d\omega$, la pulsation ω allant de zéro à l'infini, on en étudiera la transmission en étudiant la vitesse de phase $\mathcal{V}$ comme fonction de ω, quitte à opérer ensuite la synthèse : il y a propagation rigoureuse (suffisamment) si $\mathcal{V}$ est indépendant de ω. L'existence éventuelle d'un amortissement, même fonction de ω, ne nuirait en rien à la netteté de la réception, dès lors que toutes les composantes arriveraient ensemble.

2. Avec l'équation classique, parabolique, de la chaleur, $DT_{xx} = T_t$, un signal $A(\omega)\sin\omega t$ parvient, à la distance x, sous la forme

$$A(\omega)\exp\left[-x\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right]\sin\left(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right),$$

ce qui indique une vitesse de phase $\mathcal{V} = \sqrt{\omega/2D}$, dépendant donc fortement de ω. Or, on peut se donner un signal de type assez neutre (signal émis avec front raide, et maintenu), par la loi $A(\omega) = 1/\omega$, amplitude qui ne décroît que lentement pour les composantes de fréquence infiniment grande dont la vitesse de phase croît sans limite, le signal sera complètement méconnaissable. Mais c'est que l'équation parabolique est physiquement insuffisante.

En fait, on peut pratiquement s'en contenter en général. Soit un signal, brusque et entretenu, pénétrant dans un milieu. La vitesse apparente, d'après la théorie, serait infinie au temps $t = 0$, et c'est le paradoxe inadmissible. Mais notons bien que cette vitesse infinie n'existe strictement que sur la face d'entrée $x = 0$, et que le milieu étant, pour $t = 0$, en repos thermique, la vitesse est nulle dès que x n'est plus nul. De sorte que la vitesse moyenne a des valeurs acceptables, et même faibles. Pratiquement, le calcul classique serait défaillant dans le cas de l'aluminium si le temps t du parcours est inférieur à quelques $10^{-11}s$, ce qui est très au-dessous de ce que permet, aujourd'hui, l'expérience. Mais s'il s'agit d'un gaz, dans les conditions exceptionnelles qu'envisage l'aérodynamique actuelle, l'approximation classique peut cesser d'être valable.

La nouvelle équation de la chaleur ([1]), de type hyperbolique avec terme du premier ordre (équation des télégraphistes), $DT_{xx} - \tau T_{tt} - T_t = 0$, se présente moins défavorablement. Le même signal $A(\omega)\sin\omega t$ parviendra à la distance x sous la forme $A(\omega)\exp(-\mu x)\sin(\omega t - mx)$, m et μ étant donnés par les relations $D(m^2 - \mu^2) = \tau\omega^2$, et $2Dm\mu = \omega$, d'où l'on tire

$$m = \omega\sqrt{\frac{(\tau + \sqrt{\tau^2 + \omega^2})}{2D}}.$$

La vitesse de phase $\mathcal{V} = \omega/m$ garde la valeur finie $\sqrt{D/\tau}$ pour ω infiniment grand, de sorte que, comme on sait, le paradoxe de la transmission instantanée disparaît. Mais la vitesse $\mathcal{V}$ n'est à peu près constante qu'à partir de fréquences de l'ordre de $2\pi/\tau$, τ étant très petit, et l'amortissement a alors la valeur très élevée $\mu \simeq 1/2\sqrt{\tau D}$. Aux fréquences moyennes, l'amortissement a des valeurs acceptables, mais la vitesse de phase dépend alors fortement de la fréquence. De sorte qu'en ce qui concerne les fréquences d'importance prépondérante, la réception serait très confuse; seul se propagerait à peu près correctement un ensemble de fréquences très élevées, mais leur amortissement énorme ne leur laisserait jouer, à la réception, aucun rôle effectif. Dans le cas des gaz, la

raréfaction correspond ([2]) à la nécessaire pupinisation d'une ligne électrique, mais le degré de raréfaction devrait être tellement élevé qu'il mettrait en défaut la notion même de conductibilité.

3. Nous avons retrouvé autrefois ([3]) ce résultat, entrevu par Fourier, passé alors inaperçu et ignoré de ses successeurs, que la progression de la chaleur, le long d'une barre avec un très fort coefficient h de déperdition latérale, aurait le caractère d'une propagation. En effet, l'équation classique de la chaleur prend alors la forme $\mathrm{DT}_{xx} - (hp/sc\rho)\,\mathrm{T} - \mathrm{T}_t = 0$, avec hp très grand (p, s périmètre et aire de la section droite), ce qui conduit, pour le signal émis $\mathrm{A}(\omega)\sin\omega t$, à l'expression $\mathrm{A}(\omega)\exp(-\mu x)\sin(\omega t - mx)$ pour le signal reçu à la distance x, μ et m étant donnés cette fois par les relations

$$\mathrm{D}(\mu^2 - m^2) = \frac{hp}{sc\rho}, \tag{1}$$

$$2\mathrm{D}m\mu = \omega. \tag{2}$$

La vitesse de phase $\mathcal{V} = \omega/m$ vaut en effet $2\mathrm{D}\mu$. Mais μ étant très grand d'après l'équation (1), m est très petit d'après l'équation (2); m^2 est donc négligeable devant μ^2, et, d'après (1), $\mathcal{V}$, égal à $2\mathrm{D}\mu$, a la valeur $2\sqrt{\mathrm{D}hp/sc\rho}$, indépendante de ω.

Mais l'amortissement $\mu \simeq \sqrt{hp/sc\rho\mathrm{D}}$, très grand, ôte à cette curiosité à peu près tout intérêt pratique. Mettons des nombres.

Soit une barre d'aluminium de diamètre $d = 1$ cm, exposée à un courant d'eau normal d'une vitesse v de 100 m/s. La vitesse $\mathcal{V}$ vaudrait alors quelques dm/s et l'amortissement μ, environ 20 cm^{-1}. C'est-à-dire que la convection produirait un très fort appel de chaleur, d'où la valeur relativement importante de $\mathcal{V}$, mais tout serait éteint au bout de quelques millimètres.

4. Ainsi, quoi qu'on fasse, la chaleur ne se propage pas réellement, et même elle chemine fort mal.

([1]) C. Cattaneo, *Atti del sem. math. e fis. della Univ. di Modena*, 3, 1948, et *Comptes rendus*, 247, 1948, p. 431; P. Vernotte, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154 et 247, 1958, p. 2103.

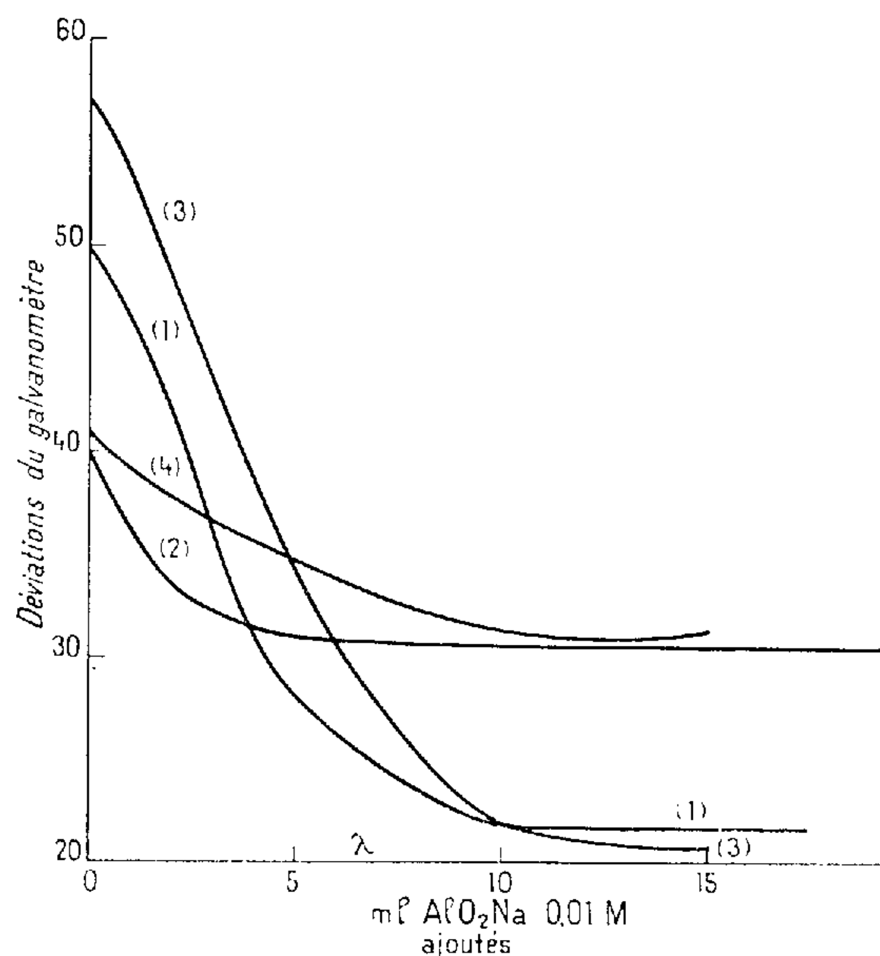
([2]) P. Vernotte, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154.

([3]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 541.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Dosage direct du strontium par spectrophotométrie de flamme en présence des éléments perturbateurs* (Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, Li). Note (*) de Mlle **Jeanine Debras** et M. **Igor Voinovitch**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'aluminium présent dans une solution de sel de strontium atomisée dans la flamme peut supprimer totalement toute émission de la raie 4 607,3 Å de cet élément. Par addition de grandes quantités de chlorure de calcium, il est possible d'annuler cet effet fortement inhibiteur de l'aluminium sur l'émission du strontium et de procéder au dosage direct de ce dernier élément dans les silicates.

Au cours de l'étude des facteurs influençant l'émission de la raie d'atome neutre 4 607,3 Å de Sr dans la flamme oxyacétylénique, nous avons examiné les actions diverses de différents éléments ou radicaux atomiques présents dans la solution atomisée, sur l'intensité de la raie mesurée.



Courbes (1) et (3) : mesures à 461 mμ.
Courbes (3) et (4) : mesures à 423 mμ.
Influence de quantités croissantes de solution 0,01 M de AlO_2Na ajoutées à :
5 ml de solution 0,01 M de $(NO_3)_2Sr$ (1);
5 ml de solution 0,01 M de Cl_2Ca (2);
5 ml de solution 0,01 M de $(NO_3)_2Sr$ + 5 ml de solution 0,01 M de Cl_2Ca (3) et (4);
le volume total étant dans les trois cas amené à 100 ml.
Déviation de l'eau distillée : à 461 mμ = 20; à 423 mμ = 30.

La complexité de la composition centésimale des silicates, contenant le strontium, la difficulté de leur mise en solution (qui nécessite l'introduction d'acides ou réactifs divers) et l'impossibilité de doser d'une façon directe cet élément, nous ont contraints à étudier en détail cette analyse afin de pouvoir estimer à leurs justes valeurs les perturbations nombreuses et importantes apportées, à l'intensité de la radiation émise, par les atomes présents ou introduits dans la solution mesurée.

De nombreux auteurs ont signalé l'influence nettement inhibitrice et particulièrement nocive de l'aluminium sur cette émission. Nous l'avons étudiée également : en introduisant des quantités croissantes d'une solution d'aluminate de Na 0,01 M, on observe l'apparition d'une constance de l'émission (palier) à partir d'une teneur en aluminate correspondant à la formation d'aluminate de Sr, Al_2O_4Sr (courbe 1). A ce stade l'émission est pratiquement nulle. Le même travail effectué en parallèle sur des solutions

de Cl_2Ca 0,01 M a conduit à un résultat tout à fait similaire (mesures à 4226,7 Å) (courbe 2). Lorsque Ca et Sr sont présents simultanément, l'influence de l'aluminate semble se partager entre les deux éléments (courbes 3 et 4). Dans les solutions contenant seulement Sr et aluminate, apparaît au bout d'un certain temps un précipité, qu'on ne décèle qu'après un temps beaucoup plus long dans les solutions contenant Sr + Ca.

Nous avons alors pensé qu'en introduisant des quantités importantes de Ca, on pourrait peut-être protéger l'émission du strontium contre la perturbation apportée par la présence de Al et inversement.

Par addition de chlorure de calcium, à raison de 1 g CaO par 100 ml, dans les solutions étalons et dans les solutions contenant 10 mg SrO par 100 ml et de l'aluminium, soit sous forme d'aluminate, soit sous forme de chlorure ou sulfate, nous avons pu retrouver l'émission donnée par l'étalon correspondant, même en présence de 100 mg de Al_2O_3 pour 100 ml. Il semble donc que le calcium en très grand excès ait pour effet non seulement de supprimer l'influence de Al mais aussi celle de $SO_4^=$, Cl^- et Na^+ qui étaient les ions accompagnateurs dans ce cas.

Aucun des autres essais de fixation de Al en vue de la suppression de son influence sur l'émission du Sr (additions de triéthanolamine, acide tartrique, complexon III, oxine, sels de Ba, Mg et Na en grandes quantités) n'ont conduit à des résultats aussi satisfaisants. Les additions de chlorures de Mg toutefois diminuent considérablement la perturbation apportée par Al sur l'émission du Sr.

Nous avons alors essayé un dosage du strontium dans chacune des trois solutions complexes suivantes :

	S_1.	S_2.	S_3.
Al_2O_3 (mg/l)	0	1 250	1 000
Fe_2O_3 »	0	100	100
TiO_2 »	0	50	50
CaO »	0	50	50
MgO »	0	50	50
SrO »	50	50	50
Na_2O »	50	0	50
K_2O »	50	0	50
Li_2O »	50	0	50

Le strontium était présent sous forme de nitrate.

Dans la solution S_2, tous les sels étaient des chlorures; le chlorure d'aluminium ayant été préparé à partir d'aluminate de sodium, il en résultait une teneur en Na_2O de 2 g/l environ.

Dans la solution S_3, Al, Fe, Ti, Na, K et Li étaient introduits sous forme de sulfates et les autres ions sous forme de chlorures.

Les résultats trouvés sur différentes prises de 50 ml de ces solutions,

additionnées de 1 g de CaO (Cl_2Ca) ajustées au volume de 100 ml et comparées à des étalons de nitrate de strontium contenant les mêmes quantités de calcium, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Solutions.	SrO (mg/100 ml trouvés) (teneur réelle 5 mg).
S_1	5,0
S_1	5,0
S_1	4,7
S_1	4,6
MOYENNE	4,8
S_2	5,0
S_2	5,1
S_2	4,7
S_2	4,7
MOYENNE	4,9
S_3	5,0
S_3	5,1
S_3	4,5
S_3	5,0
MOYENNE	4,9

Les mêmes solutions analysées par comparaison avec des étalons simples de nitrate de strontium, sans aucune addition de calcium, donnent respectivement en SrO :

S_1	5,0 mg/100 ml
S_2	2,2 »
S_3	0,4 »

Ces derniers nombres tout en montrant la très grande difficulté du dosage du strontium dans un milieu aussi complexe, permettent de juger l'amélioration apportée par ce procédé (addition de calcium en excès).

Les nombres du second tableau montrent une bonne reproductibilité des résultats. Les écarts obtenus sur les solutions complexes S_2 et S_3 ne sont pas supérieurs à ceux obtenus sur la solution S_1 qui est une solution d'un sel de strontium, ils ne sont donc pas dus à la méthode mais uniquement à l'appareillage.

Conclusion. — A la lumière des connaissances actuelles, c'est le premier dosage direct de Sr par photomètre de flamme effectué en présence d'ions interférant fortement sur cette analyse (Al, Ti, Fe, etc.).

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(*Laboratoire de la Société française de céramique.*)

EFFET RAMAN. — *Structure du groupe C_2O_4 dans l'aluminium trioxalate de potassium.* Note de MM. **Robert Gaufrès** et **Jean-Paul Mathieu**, transmise par M. Jean Cabannes.

Le spectre d'absorption infrarouge du composé $K_3(Al(C_2O_4)_3)3H_2O$ en poudre a été déterminé par divers auteurs ([1]), ([2]), ([3]). Le spectre de diffusion de ses solutions dans l'eau a été étudié ([2]), ([4]) mais sans mesures de polarisation. Nous avons repris cette dernière étude, sans parvenir à la compléter par celle du spectre de monocristaux, ceux-ci étant d'une fragilité mécanique extrême. Nos résultats sont contenus dans le tableau, où les nombres d'ondes sont donnés en cm^{-1}, ainsi que les intensités et les facteurs de dépolarisation ($P =$ raie polarisée, $D =$ dépolarisée). Les types de symétrie sont ceux de Placzek ([5]).

Le spectre de diffusion, comme le spectre d'absorption, se compose de simplets et de doublets. Schmelz ([3]), partant des données de l'infrarouge, a bien vu que cela provient du couplage des vibrations des trois groupes C_2O_4 coordonnés dans l'ion complexe. En ajoutant les données de la diffusion, nous pouvons tenter une interprétation plus détaillée.

Contrairement au spectre de l'ion $C_2O_4^=$ libre ([1]), ([6]), celui du complexe montre des fréquences voisines de 1 700 cm^{-1} caractéristiques de la vibration de valence du groupe C=O. Cela est dû à ce qu'il ne peut y avoir, dans le complexe, résonance entre les deux liaisons C.O d'un même atome C, car un des atomes O contribue à relier le groupe à l'atome central

(I) 

Les deux atomes O liés à Al sont en position cis et comme, d'autre part, la diffraction des rayons X ([7]) montre que les groupes C_2O_4 sont plans, leur symétrie est C_2, l'axe binaire de chaque groupe coïncidant avec l'un des trois axes binaires de l'ion complexe de symétrie D_3 ([7]).

Dès lors, toute vibration interne d'un groupe C_2O_4 est symétrique (type A) ou antisymétrique (type B) par rapport à l'axe binaire. Par couplage entre les trois groupes assemblés autour de l'axe ternaire, une vibration A donne une vibration A_1 et une vibration E, toutes deux actives en diffusion, la deuxième seule active en absorption; une vibration B donne une vibration A_2 et une vibration E, toutes deux actives en absorption, la deuxième seule active en diffusion. D'où les simplets et les doublets des spectres, les composantes des doublets de diffusion devant être l'une A polarisée, l'autre B dépolarisée, en solution, comme le montre l'expérience ([8]).

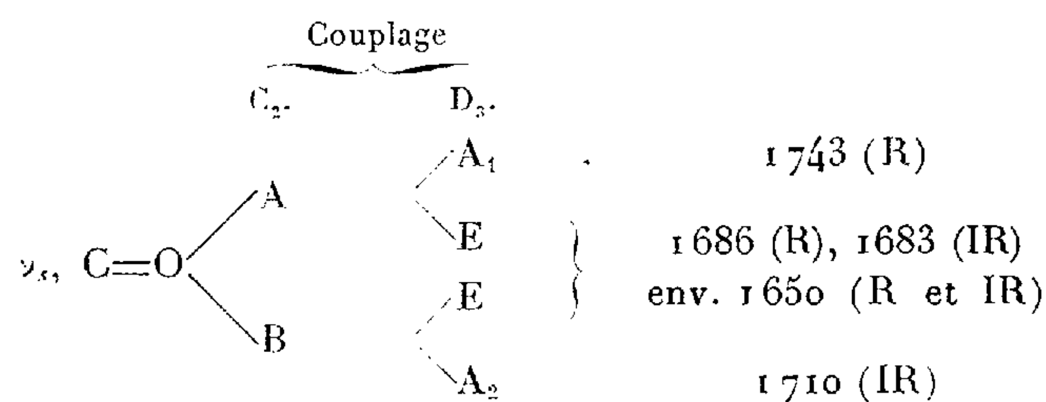
On a cherché ([3]) à attribuer les fréquences infrarouges observées à des

mouvements déterminés des atomes dans les groupes C_2O_4. Sans prendre parti sur ces attributions, nous remarquerons que le classement fondé sur la symétrie s'accorde en général avec elles, comme le montre le tableau. Il convient d'observer que, si la concordance entre les valeurs des fréquences E mesurées en diffusion et en absorption n'est pas toujours exacte, cela est dû sans doute à ce que les spectres infrarouges ont été pris sur le solide, les spectres Raman sur des solutions et que cette différence d'état peut entraîner des variations de fréquence, comme on le verra plus loin.

Diffusion........	270	368		470	578	606		860		916		1290	1416	1425
I.............	f	m		tf	F	f		f		F		tf	F	TF
ρ.............	?	D ?		?	0,5	?		?		0,35		?	D	0,5
Absorption (3)...			434	478		577	800	820	906		1268	1290	1400	
I (3)..........			m	F		F	m	m	m		F	F	TF	
Type...........	?	E ?	A_2	E	A_1	E	A_2	E	E ?	A_1	A_2	E	E	A_1

Les fréquences situées vers 580 cm⁻¹, qui n'ont pas reçu d'interprétation, pourraient être dérivées de la vibration située à 450 cm^{-1} dans l'ion $C_2O_4^{=}$ libre, l'augmentation sensible de fréquence pouvant provenir de ce que, dans le complexe, deux des atomes d'oxygène sont liés au métal central.

Les fréquences situées vers 1 700 cm^{-1} ne figurent pas dans le tableau; nous allons les considérer en détail : le schéma de structure (I) montre que, les vibrations de valence ν_s des deux groupes C=O devant être relativement indépendantes des vibrations du reste de la molécule, on peut les coupler dans un même groupe C_2O_4, ce qui donne une vibration A et une vibration B, de fréquences voisines qui, à leur tour, se dédoublent par couplage dans l'ion complexe, ainsi qu'on l'a vu plus haut. De ν_s C=O doivent donc dériver quatre vibrations : une A_1, une A_2, deux E. Guidés par cette idée, nous avons repris l'étude du spectre infrarouge dans la région 1 700 cm^{-1}, à l'aide d'un spectromètre à double faisceau et à prisme de NaCl. Nous avons trouvé trois bandes, bien séparées pour le solide (1655, 1696, 1717 cm^{-1}), moins bien résolues en solution (environ 1650, 1683, 1710 cm^{-1}). La comparaison avec le spectre Raman donne alors le classement complet que voici :



L'interprétation donnée par Gupta (4) pour les deux raies de Raman qu'il trouvait dans cette région ne peut être maintenue, car on sait (5) que les liaisons

de covalence et de coordinence ne se distinguent pas par leurs propriétés spectrales.

([1]) Douville, Duval et Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, 1942, p. 548.
([2]) Murata et Kawai, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 796.
([3]) Schmelz, Miyazawa, Mizushima, Lane et Quagliano, *Spectr. Acta*, 9, 1957, p. 51.
([4]) Gupta, *Ind. J. Phys.*, 10, 1936, p. 466.
([5]) *Hb. d. Radiologie*, VI, Leipzig, 1932.
([6]) Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, London, 1954.
([7]) Herpin, *Thèse*, Paris, 1957, à paraître au *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie*.
([8]) On ne peut donc se borner à dire ([1]) qu'il existe une concordance entre les fréquences d'absorption et de diffusion dans les spectres des oxalates complexes et une alternance pour les oxalates simples.
([9]) Mathieu, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Montpellier, Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'irradiation de monocristaux photoconducteurs de sulfure de cadmium par des protons de* 1,4 MeV. Note de MM. **Robert Barjon, Claude Brachet, Michel Lambert, Michel Martineau** et **Jean Schmouker**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Un monocristal photoconducteur de sulfure de cadmium soumis à un faisceau de protons de 1,4 MeV est le siège de quatre phénomènes : luminescence verte, conductivité induite, modification permanente de photoconductivité, modification de sa réponse spectrale.

L'un de nous a précédemment montré que l'irradiation du sulfure de cadmium par les neutrons entraînait des accroissements permanents de la photosensibilité ([1]). Ceci nous a conduits à rechercher si l'irradiation par des protons accélérés à 1,4 MeV, à l'aide du Van de Graaff de l'École Polytechnique, permettait de provoquer des modifications permanentes comparables.

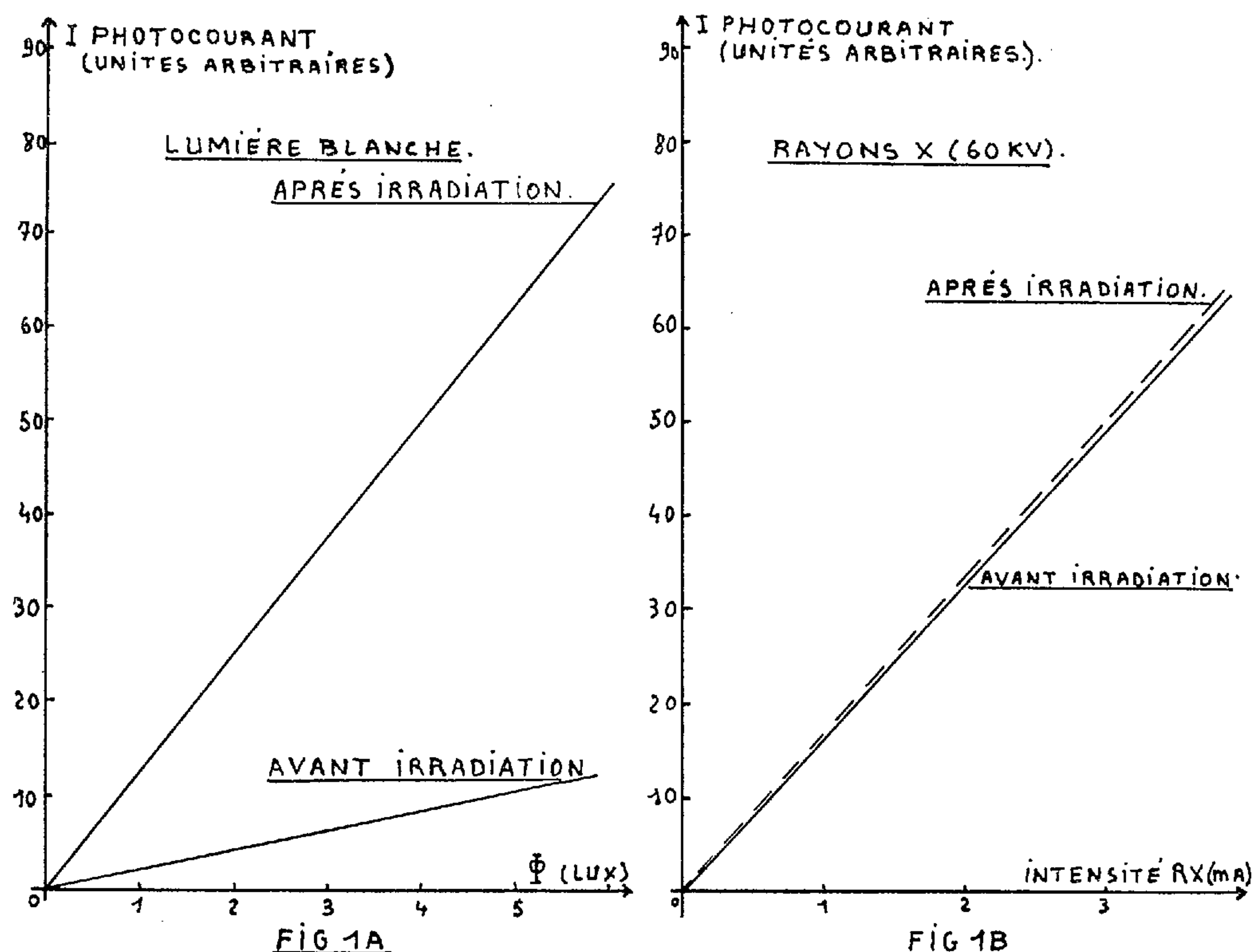
Un monocristal de sulfure de cadmium, muni d'électrodes à l'indium ([2]) a été placé à la sortie du déflecteur magnétique de l'accélérateur, derrière un diaphragme, qui localisait le faisceau de protons sur la partie du cristal comprise entre les deux électrodes.

L'expérience nous a permis de mettre en évidence quatre phénomènes, d'une part une luminescence et une conductivité induite qui ne se manifestent que pendant l'irradiation, d'autre part des modifications de photoconductivité et de sensibilité spectrales qui sont permanentes.

La luminescence verte du sulfure de cadmium est intense et présente

un maximum à 5 400 Å. Elle peut être rapprochée du cas de luminescence verte du sulfure de cadmium, à température ambiante, mais obtenue par bombardement avec des électrons de 30 à 60 keV, signalée par Bleil, Snyder et Sihvonen (³).

La conductivité induite dans le cristal par un faisceau de protons de 0,01 μA réduit la résistance de celui-ci de 3.10^9 à $0{,}4.10^6\ \Omega$ sous une tension de 45 V.



Après bombardement par un flux intégré de 2.10^{13} protons, on observe comme dans le cas des irradiations aux neutrons une forte augmentation de la photosensibilité. Cependant, dans le cas du bombardement par protons, cette augmentation n'intéresse en fait que les couches superficielles du cristal (environ 10^4 mailles cristallines), en raison de la pénétration limitée des protons.

Cette différence d'effet est confirmée par le fait que seule la sensibilité à la lumière, dont l'absorption pour les longueurs d'ondes agissant sur le cristal est rapide, est accrue par l'irradiation protonique, alors que la sensibilité aux rayons X n'est pas modifiée. En effet, pour les longueurs d'ondes lumineuses des bandes photoélectriques du cristal l'absorption

du sulfure de cadmium est très rapide et se fait entièrement dans les couches superficielles.

Ce résultat est mis en évidence par les courbes des figures 1 A et 1 B qui expriment sous tension constante les variations du photocourant en fonction de l'éclairement pour les cristaux avant irradiation et après irradiation (*fig.* 1 A, éclairement lumière blanche; *fig.* 1 B, éclairement rayons X).

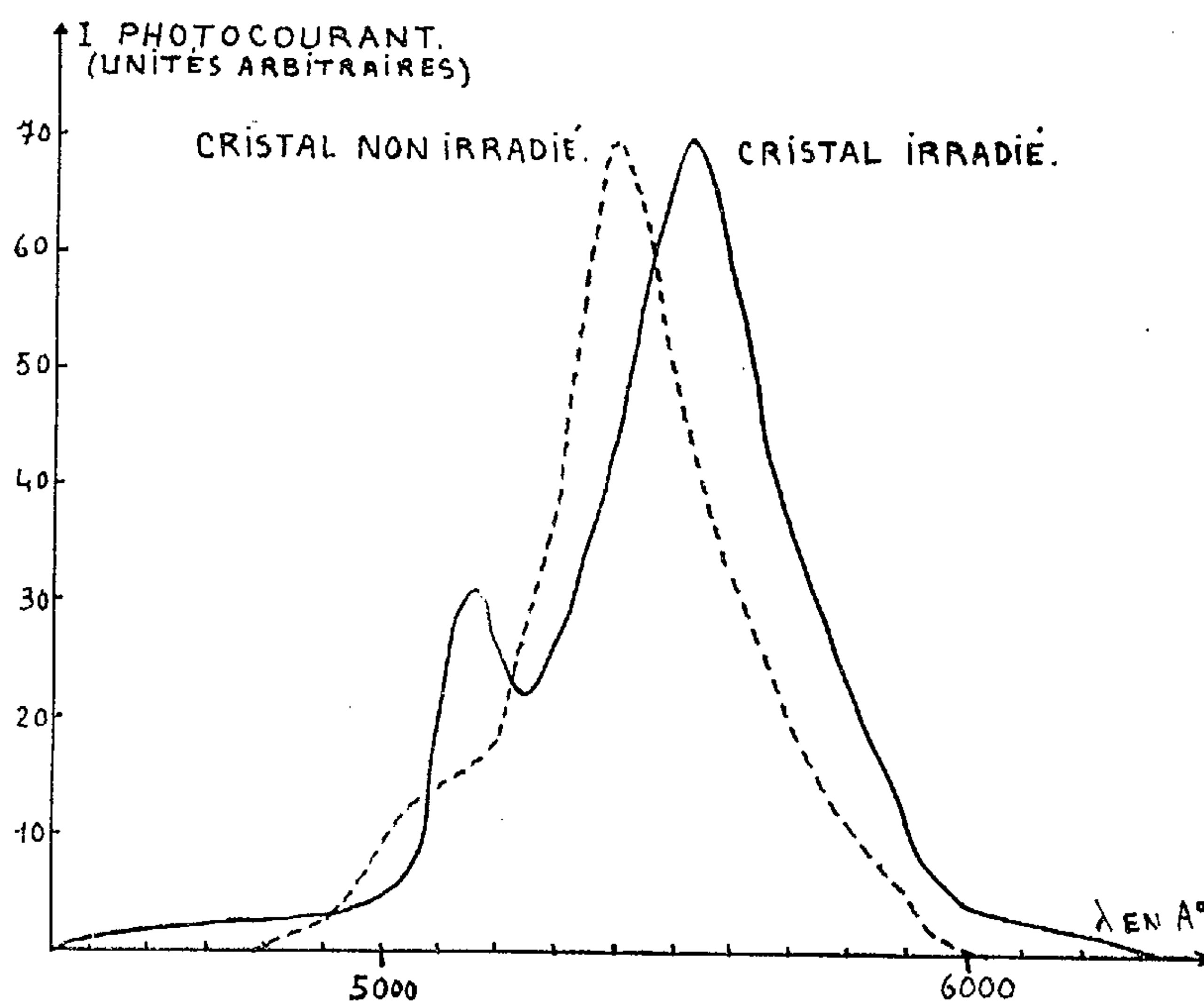


FIG. 2

La courbe de photosensibilité spectrale du sulfure de cadmium est modifiée par le bombardement protonique, le maximum de sensibilité se déplace vers les grandes longueurs d'ondes (*fig.* 2) comme dans le cas de l'activation des cristaux par les méthodes classiques de diffusion d'activateurs métalliques (Cu, Ag).

En outre, on remarque (*fig.* 2) que la courbe spectrale du cristal irradié présente un deuxième maximum à 5 150 Å. Ce maximum pourrait s'expliquer par un diminution de la probabilité de capture des électrons libres créés par la lumière de longueur d'onde inférieure au seuil d'absorption; on sait, en particulier, que la sensibilité vis-à-vis de la lumière bleue dépend nettement de l'état de surface, or le bombardement provoque des modifications de surface.

(1) Martineau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 639.

(2) PEIRONET, FOUCHE et MARTINEAU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1572.
(3) BLEIL, SNYDER et SIHVONEN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 3, n° 4, 1958.

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Recherches sur les raies d'émission fluorescente et sur les raies d'absorption lumineuse dans les cristaux de sulfure de cadmium pur refroidis à 4,2°K.* Note (*) de Mme **MARGUERITE BANCIE-GRILLOT, MM. EVGUENI F. GROSS, EDMOND GRILLOT** et **BORIS S. RAZBIRINE**, présentée par M. Francis Perrin.

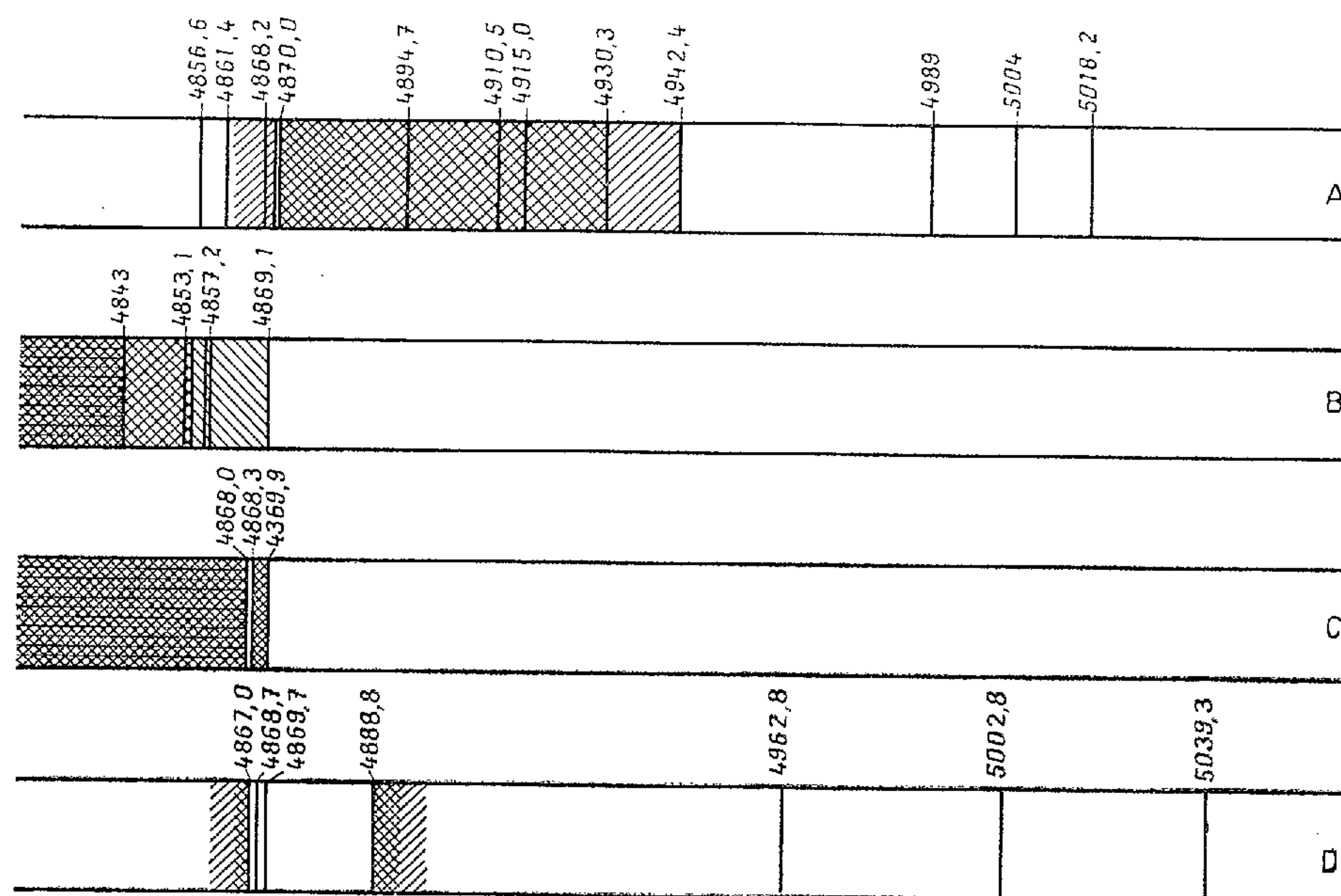
Les résultats concernant les raies de fluorescence bleue à 4,2°K d'échantillons de CdS pur préparés par sublimation avec fort gradient de température (1,2) ont été précisés à l'aide de spectrographes plus dispersifs. L'absorption lumineuse des mêmes cristaux lui a été comparée. La polarisation uniforme des raies de fluorescence indique qu'elles ont probablement toutes pour origine un même système polarisé.

Deux d'entre nous ont précédemment montré que certains caractères de l'émission fluorescente du sulfure de cadmium pur à très basse température varient considérablement selon le mode de préparation chimique de l'échantillon [1]. En particulier, pour les cristaux obtenus par sublimation avec fort gradient de température, on n'observe plus [2] la fluorescence verte habituelle à 77° K [3]. A 20° K, elle est encore très faible, tandis qu'apparaît une émission nouvelle, formée de neuf fines raies bleues dont les six de plus grande fréquence constituent une série quasi-hydrogénoïde convergeant vers la limite d'absorption fondamentale du cristal [2]. A 4,2° K, de nouvelles raies d'émission s'ajoutent aux précédentes, faisant apparaître une structure de trois triplets et un doublet qui rattache à l'ensemble du système les trois raies extérieures à la série quasi-hydrogénoïde. Cette émission fluorescente particulière a été attribuée [2] à l'annihilation d'excitons.

D'un autre côté, étudiant des cristaux de sulfure de cadmium préparés par synthèse en phase gazeuse et refroidis à 4,2° K, l'un d'entre nous a précédemment mis en évidence un spectre assez complexe de raies d'absorption lumineuse, au voisinage de la limite de l'absorption fondamentale [4]. Ultérieurement, ces raies ont pu être classées en deux catégories [5]. Un premier groupe de raies intenses subsiste dans tous les échantillons examinés en conservant leur position spectrale. Les raies du deuxième groupe, plus faibles et de plus grande longueur d'onde, varient d'un cristal à l'autre, selon son mode de préparation : elles ne seraient donc vraisemblablement pas dues au réseau fondamental. Au contraire, le premier

groupe a été considéré attribuable au réseau lui-même et lié à des états d'excitons du cristal ([5]).

La confrontation de ces résultats nous a amenés à entreprendre des recherches communes complémentaires, qui ont pu être effectuées à l'Institut physicotechnique de l'Académie des Sciences, à Léningrad. Les monocristaux étudiés étaient ceux donnant à 4° K l'émission fluorescente de raies indiquée ci-dessus ([2]); leur épaisseur ($\leq 50\ \mu$) permettait d'observer conjointement leur fluorescence et leur absorption lumineuse. En ce qui



concerne les résultats faisant l'objet de la présente Note, la lumière était analysée à l'aide de spectrographes huit fois plus dispersifs que dans les premières expériences de fluorescence ([2]), soit environ 4 Å/mm dans la région spectrale considérée.

Cet appareillage nous a permis de déterminer, d'une façon plus précise, la position spectrale des raies de fluorescence de ces cristaux (schéma A de la figure). Une seule raie fine ($\lambda = 4\,868{,}2$ Å) s'ajoute maintenant aux raies déjà connues. La variation avec la température de l'intensité de la raie très brillante $\lambda = 4\,870{,}0$ Å, qui la masquait dans les premières expériences, ne semble pas obéir à la même loi que celle des autres raies. On pourrait donc penser que l'une de ces deux raies voisines serait produite par un mécanisme autre que celui qui donne naissance à toutes les autres raies du système. Cependant, leur polarisation étudiée ci-dessous, ainsi que l'action d'un champ magnétique ou d'un champ électrique, qui feront l'objet de publications ultérieures, semblent indiquer qu'elles ont une origine commune.

Nous avons, en outre, pu constater que toutes ces raies de fluorescence se trouvent presque totalement polarisées perpendiculairement à l'axe sennaire du monocristal : dans l'observation avec un nicol orienté E//c, elles sont toutes presque complètement éteintes. Il en est de même du fond lumineux, beaucoup moins intense que les raies, qui relie celles comprises entre 4 870 et 4 942 Å ([2]). Ce fait essentiel confirme l'hypothèse qu'elles proviendraient toutes d'un même système. Il indique, de plus, une polarisation de celui-ci par rapport aux directions cristallographiques.

Le spectre d'absorption lumineuse a été trouvé exactement le même pour tous les échantillons examinés de ces monocristaux de sulfure de cadmium pur. De plus, il apparaît tout à fait remarquable que ce spectre soit particulièrement simple. Comme le montre le schéma B de la figure, il se réduit en effet (en lumière non polarisée) aux trois raies d'absorption : $\lambda = 4\,853{,}1$, $\lambda' = 4\,857{,}2$ et $\lambda'' = 4\,869{,}1$ Å. Ces trois raies d'absorption ont une position spectrale voisine des trois raies de fluorescence correspondant aux trois niveaux les plus élevés observés : leur nombre d'onde n'est respectivement supérieur que de 15, 18 et 3 cm^{-1} de celui correspondant aux raies de fluorescence $\lambda_6 = 4\,856{,}8$, $\lambda_7 = 4\,861{,}4$ et $\lambda_8 = 4\,870{,}0$ Å. Nous avons, en outre, observé que dans la région d'absorption décroissante où se montrent les raies d'absorption, la lumière qui émerge du cristal est totalement polarisée parallèlement à l'axe sennaire de celui-ci. Par examen à travers un nicol orienté $E \perp c$, la limite d'absorption est déplacée jusqu'à 4 868 Å (schéma C de la figure), laissant seulement subsister la raie d'absorption λ'' (qui, sur le cliché, apparaît d'ailleurs élargie, s'étendant entre 4 868,3 et 4 869,9 Å).

A titre de comparaison, nous avons également examiné dans les mêmes conditions des monocristaux de sulfure de cadmium préparés d'une autre manière, dont l'émission fluorescente à 4,2° K comportait quelques raies bleues relativement peu intenses accompagnant une intense bande verte à structure classique ([3]), mais où les deux séries de maxima étaient présentes ([1]). Le schéma D de la figure reproduit la position spectrale des raies bleues alors observées. On voit qu'elles constituent un système de raies tout autre que celui émis par les cristaux sublimés avec fort gradient de température. En outre, ni la bande verte, ni les raies bleues ne manifestaient une polarisation analogue à celle décrite ci-dessus. L'observation à travers un nicol orienté E//c montre que seules les raies de longueur d'onde inférieures à 4 869 Å ont une intensité notablement atténuée. Toutes les autres, au contraire, aussi bien que la bande verte, sont alors plutôt un peu plus intenses que pour l'orientation du nicol $E \perp c$.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) E. Grillot, *Internationales Kolloquium über Halbleiter und Phosphore*, Garmisch

Partenkirchen, 1956; F. VIEWEG, Braunschweig, éditeur, p. 561-564; *J. Chim. phys.*, 54, 1957, p. 118; E. GRILLOT et Mme M. BANCIE-GRILLOT, *Kolloquium über Festkörperphysik*, Erfurt, 1957; Akademie Verlag, Berlin, p. 226-243; *Sovechtchania po spektroscopia i liouminestsentsia*, Moscou, 1957 (sous presse).

(2) E. GRILLOT, Mme M. BANCIE-GRILLOT, P. PESTEIL et A. ZMERLI, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1794; E. GRILLOT, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 822.

(3) F. A. KROEGER, *Physica* (Pays-Bas), 1, 1940, p. 1.

(4) E. F. GROSS et M. A. IAKOBSON, *Dokl. Ac. Sc. U. R. S. S.*, 102, 1955, p. 485.

(5) E. F. GROSS, *Congrès des Physiciens tchécoslovaques*, 1957; E. F. GROSS, B. S. RAZBIRINE et M. A. IAKOBSON, *J. tekh. Fiziki* (U. R. S. S.), 27, 1957, p. 1149.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le calcul des sections efficaces des réactions photonucléaires provoquées par un rayonnement de freinage.* Note (*)
de MM. **ROBERT BASILE**, **MARK GUSAKOW** et **JEAN-MARIE LAGRANGE**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs se proposent de donner une méthode de calcul des sections efficaces des réactions photonucléaires qui généralise la méthode déjà connue de G. Boulègue (1) et est plus précise que la méthode de Penfold et Leiss (2) dans une zone de 2 à 12 MeV au-dessus du seuil de la réaction.

A la suite de divers travaux concernant de nouvelles méthodes d'inversion de l'intégrale de la section efficace à partir de la courbe d'activation dans les réactions photonucléaires, nous avons été amenés à généraliser la technique de calcul proposée en admettant pour la fonction $N(E_M, E)$ (nombre de photons d'énergie comprise entre E et $E+dE$ dans le spectre de freinage d'énergie maximum E_M), non plus la forme $[k(E_M)(E_M-E)^{1/2}]/E$ (3), ni la forme $[k(E_M)(E_M-E)^{\alpha}$(1)$]/E$, α étant une constante mais une forme en $[k(E_M)(E_M-E)^{\alpha(E_M)}]/E$; $\alpha(E_M)$ étant une fonction linéaire de E_M comprise entre 0,3 et 0,5. Cette formule étant valable dans un domaine d'énergie d'une douzaine de mégaélectrons-volts au-dessus du seuil de la réaction nucléaire avec une approximation meilleure que 5 %.

Soit $A(E_M)$ l'activation par unité de flux incident, $\sigma(E)$ la section efficace, $f_c(E)$ la distorsion causée au spectre par les absorbants en avant de la cible, $f_M(E)$ la distorsion causée par les absorbants en avant du moniteur, la réponse du moniteur au spectre $N(E_M, E)$ est

$$\mathcal{R}(E_M) = \int_0^{E_M} f_m(E)\, N(E_M, E)\, R(E)\, dE,$$

qu'on suppose en général égale au flux énergétique

$$\int_0^{E_M} f_m(E)\, N(E_M, E)\, E\, dE.$$

Nous avons la relation

$$A(\mathrm{E_M})\frac{1}{k(\mathrm{E_M})}\int_0^{\mathrm{E_M}}\mathrm{R(E)}f_m(\mathrm{E})\,\mathrm{N(E_M, E)}\,d\mathrm{E}=\int_{\mathrm{E_0}}^{\mathrm{E_M}}f_c(\mathrm{E})\frac{(\mathrm{E_M-E})^{\alpha(\mathrm{E_M})}}{\mathrm{E}}\sigma(\mathrm{E})\,d\mathrm{E}$$

suivons Penfold et Leiss [2] et écrivons cette formule en unités réduites en posant le premier membre égal à $\mathfrak{A}(\mathrm{E_M})$ et

$$\Omega(\mathrm{E})=f_c(\mathrm{E})\frac{\sigma(\mathrm{E})}{\mathrm{E}},\qquad \mathfrak{A}(\mathrm{E_M})=\int_{\mathrm{E_0}}^{\mathrm{E_M}}(\mathrm{E_M-E})^{\alpha(\mathrm{E_M})}\,\Omega(\mathrm{E})\,d\mathrm{E}$$

et en posant

$$\mathrm{E_0}+x=\mathrm{E},\qquad \mathrm{E_0}+x_\mathrm{M}=\mathrm{E_M},$$

$\mathrm{E_0}$ étant le seuil de la réaction photonucléaire, nous obtenons

$$\mathfrak{A}(x_\mathrm{M})=\int_0^{x_\mathrm{M}}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})}\,\Omega(x)\,dx.$$

Intégrons le second membre de cette équation par parties :

$$\frac{1}{\alpha(x_\mathrm{M})}\mathfrak{A}(x_\mathrm{M})=\int_0^{x_\mathrm{M}}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}u(x)\,dx,\qquad \text{avec}\quad u(x)=\int_0^x\Omega(t)\,dt.$$

Multiplions ensuite les deux membres par $(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}$ et intégrons de o à ξ par rapport à x_M; nous aurons toujours $x<x_\mathrm{M}<\xi$:

$$\int_0^\xi(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}\frac{\mathfrak{A}(x_\mathrm{M})}{\alpha(x_\mathrm{M})}\,dx_\mathrm{M}=\int_0^\xi(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}\left[\int_0^{x_\mathrm{M}}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}u(x)\,dx\right]dx_\mathrm{M}.$$

Les fonctions à intégrer ne sont pas définies pour $x=x_\mathrm{M}$ et $x_\mathrm{M}=\xi$ mais les intégrales le sont. Représentons le premier membre par $\mathrm{G}(\xi)$ et appliquons le théorème de Dirichlet dans le second membre :

$$\int_0^\xi\int_0^{x_\mathrm{M}}(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}u(x)\,dx\,dx_\mathrm{M}$$
$$=\int_0^\xi\int_x^\xi(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}u(x)\,dx_\mathrm{M}\,dx.$$

En sortant $u(x)$ de l'intégrale par rapport à x_M nous obtenons

$$\mathrm{G}(\xi)=\int_0^\xi u(x)\int_x^\xi(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}\,dx_\mathrm{M}\,dx.$$

Effectuons le changement de variable $x_\mathrm{M}=x/(1+t)+\xi t/(1+t)$:

$$\mathrm{G}(\xi)=\int_0^\xi u(x)\int_0^\infty\frac{t^{\alpha\left(\frac{x}{1+t}+\frac{\xi t}{1+t}\right)-1}}{1+t}\,dt\,dx.$$

Nous pouvons alors dériver graphiquement le premier membre et mathéma-

tiquement le second par rapport à ξ :

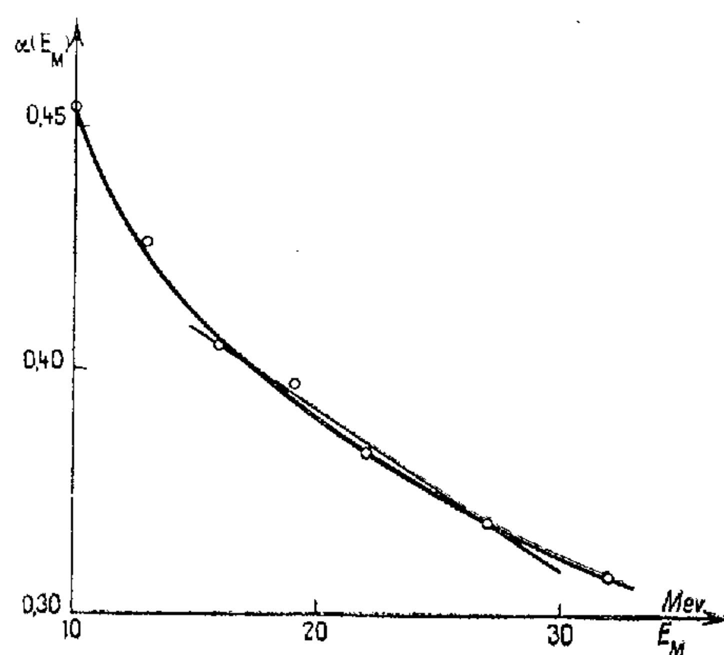
$$\frac{d}{d\xi}\mathrm{G}(\xi)=u(\xi)\int_0^{8}\frac{t^{\alpha(\xi)-1}}{1+t}\,dt+a\int_0^{\xi}u(x)\,\frac{d}{d\alpha}\int_0^{\infty}\frac{t^{\alpha\left(\frac{x}{1+t}+\frac{\xi t}{1+t}\right)}}{(1+t)^2}\,dt\,dx$$

avec

$$a=\frac{d\alpha}{dx_{\mathrm{M}}}\leqq 1\,\%,$$

a étant une constante.

$$\frac{d^2\mathrm{G}(\xi)}{d\xi^2}=\Omega(\xi)\frac{\pi}{\sin\pi\alpha(\xi)}+\frac{\pi a u(\xi)}{\sin\pi\alpha(\xi)}[1-\pi(\alpha(\xi)+1)\,\mathrm{cotg}\,\pi\alpha(\xi)]$$
$$+a^2\int_0^{\xi}u(x)\frac{d^2}{d\alpha^2}\int_0^{\xi}\frac{t^{\alpha\left(\frac{x}{1+t}+\frac{\xi t}{1-t}\right)+1}}{(1+t)^3}\,dt\,dx.$$



Nous ne savons pas calculer la dernière intégrale mais le dernier terme restant petit tant que $\xi\leqq 12$ MeV, nous pouvons prendre

$$\alpha\left(\frac{x}{1+t}+\frac{\xi t}{1+t}\right)=\alpha\left(\frac{\xi}{2}\right).$$

Nous obtenons alors

$$\frac{d^2\mathrm{G}(\xi)}{d\xi^2}=\frac{\pi}{\sin\pi\alpha(\xi)}\Omega(\xi)+\frac{a\pi}{\sin\pi\alpha(\xi)}\mathrm{A}[\alpha(\xi)]\int_0^{\xi}\Omega(t)\,dt$$
$$+\frac{a^2\pi}{\sin\pi\alpha\left(\frac{\xi}{2}\right)}\mathrm{B}\left[\alpha\left(\frac{\xi}{2}\right)\right]\int_0^{\xi}\int\Omega(t)\,dt$$

avec

$$\mathrm{A}[\alpha]=[1-(1+\alpha)\pi\,\mathrm{cotg}\,\pi\alpha],$$
$$\mathrm{B}[\alpha]=\left[1+\frac{\alpha(\alpha+1)\pi^2}{2}-(2\alpha+1)\pi\,\mathrm{cotg}\,\alpha+\alpha(\alpha+1)\pi^2\,\mathrm{tg}^2\pi\alpha\right].$$

Les termes contenant les intégrales premières et secondes de $\Omega(\xi)$ sont petits, aussi pour avoir $\Omega(\xi)$ on procède par itération de la valeur de $\Omega(\xi)$

$$\Omega(\xi)=\frac{\sin\pi\alpha(\xi)}{\pi}\,\frac{d^2\mathrm{G}(\xi)}{d\xi^2}=\frac{\sin\pi\alpha(\xi)}{\pi}\,\frac{d^2}{d\xi^2}\int_0^{\xi}(\xi-x_{\mathrm{M}})^{-\alpha(x_{\mathrm{M}})}\frac{\mathcal{A}(x_{\mathrm{M}})}{\alpha(x_{\mathrm{M}})}\,dx_{\mathrm{M}}.$$

Au point de vue du calcul pratique du premier membre, la meilleure méthode semble être de l'intégrer de o à $\xi - \Delta$ par la méthode de Simpson et d'intégrer de $\xi - \Delta$ à ξ par parties plusieurs fois suivant l'ordre de grandeur du terme résiduel. (α pouvant être pris comme constant de $\xi - \Delta$ à ξ).

La figure 1 donne les valeurs de α pour différentes valeurs de E_M; entre 15 et 30 MeV nous ne pouvons prendre $\alpha(E_M) = -33.10^{-4} E_M + 0,458$. Ces valeurs ont été calculées d'après les tables de Penfold et Leiss ([2]).

En résumé, si au voisinage du seuil d'une réaction photonucléaire la méthode $\alpha =$ Cte est bonne et dans une zone très éloignée du seuil, au-delà de 12 à 15 MeV la méthode de Penfold et Leiss est excellente, dans une bande de 2 à 12 MeV au-dessus du seuil notre méthode semble être susceptible de permettre des calculs plus détaillés.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) G. Boulègue, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 881.

([2]) A. S. Penfold et J. E. Leiss, *Analysis of photo cross sections*, Publication du Physics Research Laboratory, University of Illinois, Champaign Illinois 1958.

([3]) R. Basile, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1759.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Étude de la relaxation en résonance magnétique par la méthode de « précession forcée transitoire ».* Note (*) de M. **Ionel Solomon**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode de précession forcée transitoire (P. F. T.), permet l'étude de la relaxation dans les solides en présence d'un champ H. F., d'intensité comparable à la largeur de la raie statique. Dans les liquides, elle permet de mesurer directement des temps de relaxation T_2, même très longs, sans perturbation par les inhomogénéités ou la dérive du champ. Le dispositif expérimental est brièvement décrit.

Soit un ensemble de spins I, de rapport gyromagnétique γ, de moment macroscopique M, dans un champ magnétique H, soumis à un champ H. F., H_1, perpendiculaire à H_0 et tournant à une fréquence voisine de la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$ des spins I dans le champ H_0. Dans un référentiel, d'axe Oz le long de H_0, et tournant à la fréquence ω, les spins I sont soumis à un champ statique ([1]) $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1 + \vec{H}_z$, $\vec{H}_z$ étant un champ le long de Oz, de grandeur $(\omega_0 - \omega)/\gamma$. A la résonance, $\omega = \omega_0$ et $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1$. Si dans ce cas, on aligne au temps $t = 0$, le moment M le long de H_1, l'étude de la décroissance de la composante de M sur H_1 en fonction du temps est ce que nous appellerons la méthode de « précession forcée transitoire » (P. F. T.).

Nous utilisons cette méthode dans les solides, pour lesquels il n'existe pas de théorie satisfaisante de la relaxation spin-spin en présence d'un champ H. F., H_1 d'intensité comparable à la largeur de la raie. Les seuls

résultats expérimentaux existant sur ce problème sont ceux de A. G. Redfield ([2]). L'interprétation de ses mesures, faites en régime permanent, est considérablement obscurcie par la nécessité de considérer l'interaction spin-réseau qui est, en fait, étrangère au problème. La méthode transitoire décrite ici donne des résultats plus complets et d'interprétation théorique plus directe. Cette étude dans les solides est en cours.

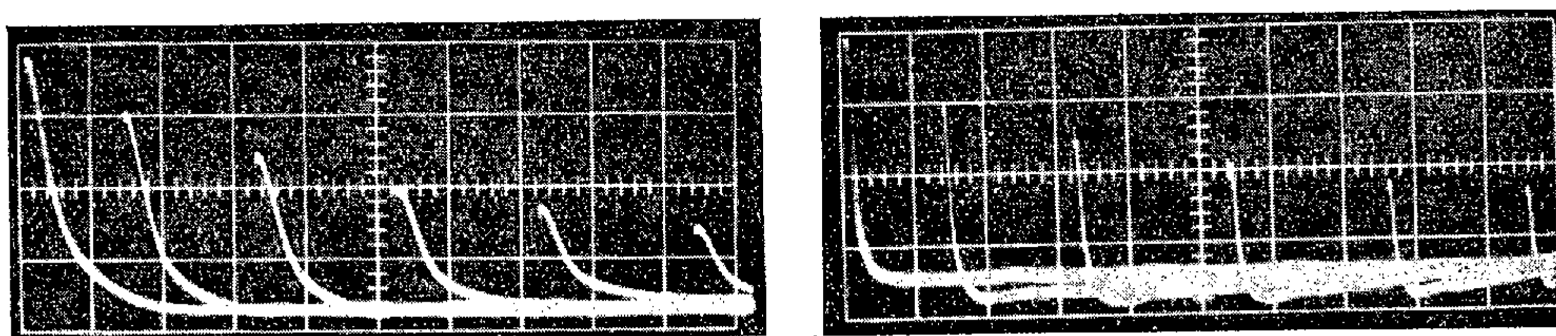


Fig. 1. — Mesure de T_2 dans de l'eau additionnée de traces d'alun ferrique : Champ H. F., $H_1 = 1,65$ Oe. Inhomogénéité, H = 37 mOe.
A gauche : longueur de la trace : 20 ms; $T_2 = 16,6$ ms.
A droite : longueur de la trace : 0,1 s; $T_2 = 89$ ms.

Pour les liquides le problème est plus simple : le mouvement de M obéit aux équations de Bloch ([3]) et la décroissance de M le long de H_1 est exponentielle avec une constante de temps T_2, temps de relaxation transverse, que cette méthode permet ainsi de mesurer. Avec les méthodes utilisées antérieurement, les mesures de T_2 étaient rendues difficiles par les défauts inévitables du champ : inhomogénéité et dérive. Bien que divers procédés ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) aient été utilisés pour pallier partiellement ces défauts, des difficultés, comme la diffusion des molécules dans le liquide, limitent, en pratique, la mesure à des temps T_2 inférieurs à la seconde. Dans la méthode de P. F. T., les défauts de champ sont négligeables tant qu'ils restent petits devant H_1, ce qui est facile à réaliser. Nous avons pu ainsi mesurer des temps T_2 de 20 s (benzène).

Dispositif expérimental. — *a*. L'alignement de M le long de H_1, au temps $t = 0$ est réalisé par une rotation de 90° autour d'un axe perpendiculaire à H_1. Ceci est obtenu par une « impulsion de 90° » dont la phase est décalée de $\pi/2$ par rapport à la H. F. produisant H_1. L'utilisation d'un passage rapide adiabatique ([3]), employé dans notre laboratoire ([8]) ainsi que par d'autres chercheurs ([9]), ([10]), présente l'inconvénient de mal s'appliquer aux solides.

b. La mesure de M au temps *t*, se fait en coupant la H. F. et en observant le signal de précession libre dont la durée est alors conditionnée par les inhomogénéités du champ. En effet, l'observation en présence de la H. F. à l'aide d'un spectromètre classique, par suite des difficultés de compensation (pont ou bobines croisées), limiterait H_1 à des valeurs en général trop faibles (1 Oe) pour des expériences dans des solides.

La figure 1 illustre l'utilisation de notre procédé pour la mesure de T_2 dans un liquide.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) I. I. RABI, N. F. RAMSEY et J. SCHWINGER, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 167.
(2) *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.
(3) F. BLOCH, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.
(4) H. C. TORREY, *Phys. Rev.*, 78, 1949, p. 1059.
(5) E. L. HAHN, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 580.
(6) R. GABILLARD, *Comptes rendus*, 233, 1950, p. 39.
(7) H. Y. CARR et E. M. PURCELL, *Phys Rev.*, 94, 1954, p. 630.
(8) I. SOLOMON, *Rapport interne C. E. A.*, 1957.
(9) N. BLOEMBERGEN et P. P. SOROKIN, 110, 1958, p. 865.
(10) L. GUILOTTO et G. LANZI, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'émission de mésons* K *dans l'annihilation des antiprotons*. Note (*) de M. **ANDRÉ BERTHELOT**, Mlle **COLETTE CHOQUET**, Mmes **ALICE DAUDIN**, **ODETTE GOUSSU** et **FRANÇOISE LÉVY**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne ici les caractéristiques de plusieurs mésons K observés dans l'annihilation des antiprotons, de même que les caractéristiques de l'étoile d'émission; on indique la fréquence de ces événements.

Une étude systématique de l'annihilation des antiprotons dans la matière nucléaire a été entreprise au moyen d'un paquet d'émulsions K_5 exposé au bévatron de Berkeley; une attention particulière a été portée à la recherche des mésons $K^{\pm}$ émis dans ce processus, et qui ont été observés par divers auteurs (3).

Des résultats encore fragmentaires obtenus avec la chambre à bulles à hydrogène liquide (1), et avec les émulsions (2), (3) indiquent que le phénomène primaire dans l'annihilation est une émission de mésons π dont la multiplicité est voisine de 5. Le spectre d'énergie de ces mésons, étalé de 0 à 600 MeV, présente un maximum entre 200 et 250 MeV.

Il paraît impossible, dans ces conditions, d'expliquer la présence de mésons K observés dans l'annihilation, par une interaction secondaire des mésons π primaires, à l'intérieur du noyau. On est conduit à admettre que la création de mésons K dans l'annihilation $\mathcal{N} - \overline{\mathcal{N}}$ entre, dans une certaine mesure, en compétition avec la création de mésons π. On peut donc s'attendre à des réactions du type suivant :

$$\overline{P} + \mathcal{N} \rightarrow K + \overline{K} + n\pi^{+} + n'\pi^{-} + n''\pi^{0},$$

où les états de charge des particules émises peuvent varier d'une interaction à l'autre, et selon que l'annihilation s'est produite sur un proton ou sur un neutron.

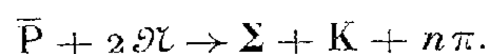
Résultats expérimentaux. — L'énergie cinétique des antiprotons, à leur entrée

dans le paquet, était de 250 MeV. Les étoiles d'annihilation ont été étudiées, aussi bien pour les antiprotons au repos que pour les antiprotons en vol. Sur 132 étoiles étudiées jusqu'à ce jour, on a observé 6 mésons $K^{\pm}$ (dont un incertain). Le tableau I résume leurs caractéristiques (étoile d'émission, angle d'inclinaison β, parcours disponible, énergie cinétique T, méthode d'identification, angle d'inclinaison β′ de la particule secondaire).

TABLEAU I.

Nº de l'événement.	β.	R.	T (MeV).	Méthode d'identification.	β′.
$\overline{P}_{13}$....	+ 6° (surf.)	612 μ	8	Désint. au repos	—22° (verre)
$\overline{P}_{79}$....	+32° (surf.)	3,6 cm	83	R, g; désint. au repos	+44° (surf.)
$\overline{P}_{132}$...	+ 5°30 (surf.)	7,6 cm	∼220	$p\beta$, g; sort du paquet	–
$\overline{P}_{152}$...	+ 9°30 (surf.)	14,6 mm	48,5	Désint. au repos $m = 900^{+425}_{-225}\, m_e$	+38° (surf.)
$\overline{P}_{177}$...	−36° (verre)	9 974 μ	39	Désint. au repos	—31°30 (verre)
$\overline{P}_{61}$....	− 4°30 (verre)	1,5 cm	∼ 72	$p\beta$, g; incertain	–

Dans le cas particulier des événements nºs 13 et 177, la trace du méson K était trop courte pour permettre, soit un comptage, soit une mesure de $p\beta$. On ne peut donc pas exclure, dans ces deux cas, la possibilité d'un hypéron Σ^+ qui subit une désintégration en fin de parcours. Cet hypéron pourrait résulter, soit d'une réaction secondaire d'un méson K^- dans le noyau, soit d'une annihilation de l'antiproton avec deux nucléons :



$$\overline{P} + 2\mathcal{N} \rightarrow \Sigma + K + n\pi.$$

Il ne semble pas qu'une fraction appréciable des mésons $K^{\pm}$ émis ait été perdue au cours de l'analyse. Une telle fraction serait relative

— à l'efficacité de détection des traces au minimum d'ionisation dans le cas des mésons K^+ identifiés par leur secondaire. Ce facteur est au moins de l'ordre de 90 % ;

— à la probabilité qu'un certain nombre de mésons $K^{\pm}$ existent parmi les traces plongeantes qui sortent du paquet. On estime qu'un méson K au plus a pu être perdu de cette façon.

Le tableau II donne les caractéristiques des six étoiles où il y a eu création de mésons K. Pour faciliter la compilation des résultats, les symboles utilisés ont été empruntés à la référence ([2]).

Il paraît utile d'ajouter quelques remarques relatives aux étoiles mentionnées ci-dessous.

$\overline{P}_{13}$: L'une des branches de l'étoile, classée dans la troisième colonne du tableau (branches résultant de collision directe ou d'évaporation) est associée en fin de parcours à un électron mou, tel qu'on en rencontre parfois dans la

capture des mésons K^- (événements du type K^-_ρ). La branche est trop courte (649 μ) pour qu'une mesure quelconque soit possible, mais on peut penser à une émission associée K^+K^-, accompagnée de mésons π. L'énergie restante, disponible pour les particules neutres serait alors de 250 MeV.

$\overline{P}_{79}$: La seconde branche de l'étoile (colonne 3) sort du paquet après un parcours total de 4,6 cm; son parcours, inférieur à 200 μ par plaque en projection horizontale, ne permet aucune mesure.

TABLEAU II.

N° de l'étoile...	13.	79.	132.	152.	177.	61.
Nombre de K...........	1	1	1	1	1	1
N_π.....................	2	0	0	1	0	0
N_H.....................	4	1	0	3	5	11
ΣE_K....................	502	577	714	542	533	566
ΣE_π....................	> 476	0	0	>220	0	0
ΣE_H....................	> 140	>104	0	111	172	422
E_{vis}.....................	>1118	>681	714	>873	705	988
$T_{\overline{p}}$.....................	0	0	0	0	0	215
Énergie cinétique du K (MeV)...	8	83	220^{+40}_{-28}	48,5	39	72^{+16}_{-7}
Énergie cinétique des π (MeV)...	96; ≥ 100	0	0	> 80	0	0
$\frac{\Sigma E_K}{W}$..................	0,27	0,31	0,38	0,29	0,28	0,27
$\frac{\Sigma E_\pi}{W}$..................	> 0,25	0	0	> 0,12	0	0
$\frac{\Sigma E_H}{W}$..................	> 0,075	> 0,056	0	0,06	0,09	0,20
$\frac{\Sigma E_{vis}}{W}$..................	> 0,6	> 0,36	0,38	> 0,47	0,38	0,47

$\overline{P}_{152}$: L'une des branches grises (colonne 3), plongeante, (600 μ par plaque) s'arrête en vol après 9,1 mm, sans donner naissance à aucune trace secondaire. L'inclinaison de cette trace ne permet aucune mesure directe. On sait que les mésons K^-, comme les protons, peuvent donner naissance à un phénomène de ce type. Mais si l'on considère que ce phénomène représente seulement 8 % des interactions en vol des mésons K^-, il est plus raisonnable de penser qu'il s'agit ici d'une étoile d'évaporation neutre, due à un proton.

$\overline{P}_{177}$: L'une des branches grises, identifiée comme proton ($p\beta$, g) subit une interaction en vol. Une autre branche noire (R=873 μ) se termine en fin de parcours par un petit recul de 2 à 3 μ, analogue à ceux qu'on observe à l'extrémité de certains protons et de quelques événements du type K^-_ρ.

Si l'on rappelle que les événements K^-_ρ représentent environ 20 % ([4]) des étoiles de mésons K^- au repos, il paraît difficile d'admettre que les seuls mésons observés au repos (remarques $\overline{P}_{13}$ et $\overline{P}_{177}$) soient tous deux de ce type. Il s'agit plus probablement de coïncidences accidentelles.

Les chiffres signalés ici indiquent que le pourcentage des étoiles d'annihilation accompagnées de mésons K chargés est supérieur ou égal à 4,5 %. Cette valeur est en excellent accord avec celle obtenue par le groupe de Berkeley ([3]) pour des mésons K identifiés en majorité par g, $p\beta$.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) *Proceedings of the* 1958 *Annual International Conference on High Energy Physics at C. E. R. N.*, p. 85.

([2]) W. H. Barkas, R. W. Birge, W. W. Chupp et al., *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1037.

([3]) O. Chamberlain, G. Goldhaber, L. Jauneau, T. Kalogeropoulos, E. Segré et R. Silberberg, *Preprint*, août 1958..

([4]) G. L. Bacchella, A. Berthelot, A. Bonetti et al., *Nuovo Cimento.*, 8, 1958, p. 215.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la reproductibilité des essais en cinétique de décomposition thermique d'un solide pulvérulent.* Note (*) de MM. **René Perret** et **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode des recombinaisons successives permet d'étudier la reproductibilité des essais en cinétique de systèmes hétérogènes. Dans une suite de décompositions, on constate que la vitesse initiale augmente d'une manière systématique d'un essai au suivant. On montre que cette variation de la vitesse initiale suit une loi bien définie et l'on propose une méthode simple pour déterminer sa valeur limite.

Dans une publication antérieure ([1]), nous avions préconisé une méthode d'étude de la cinétique d'une réaction de décomposition thermique d'un constituant solide en un autre solide et un gaz.

Cette méthode permet un retour du système soit à l'état initial, soit à des états intermédiaires déterminés, sans lui faire subir aucune autre modification (le choix d'une réaction réversible ne s'impose pas si l'échantillon peut être ramené à l'état initial par un autre moyen). Cette méthode nous avait permis d'étendre la notion d'ordre vrai aux réactions de systèmes hétérogènes.

En faisant subir à un même échantillon une suite de recombinaisons, les décompositions étudiées, toutes faites dans les mêmes conditions, ne sont pas exactement reproductibles; nous avons constaté une évolution progressive des vitesses initiales suivant une loi parfaitement déterminée.

L'appareillage et les méthodes de mesure utilisés ont été précédemment décrits ([1]), ([2]), ([3]). Les conditions de l'expérience sont les suivantes :

L'échantillon de départ est constitué par des masses de 60 ou 80 mg de bromure cuivrique obtenu par voie sèche et parfaitement anhydre, sous la forme d'une poudre passant au tamis 200. Cet échantillon est disposé sans tassement dans la nacelle hémisphérique de 12 ou 15 mm de diamètre d'une balance à hélice de quartz. Tous les essais ont été faits sous vide, en palier de température à $150^\circ \pm 0^\circ,05$. Les vitesses initiales v_0 sont obtenues ([1]) par extra-

polation des droites

$$\log v = f\left(\log \frac{C}{C_0}\right) \qquad \text{pour} \quad \frac{C}{C_0} = 1.$$

On constate une croissance de v_0 (tableau I) en fonction du nombre k de décompositions successives subies par l'échantillon, selon une loi de saturation de la forme $y = y_0(1 - e^{-ax})$, de sorte que la vitesse initiale v_0 tend vers une valeur limite $(v_0)_\infty$ lorsque k devient très grand. Cette limite peut être déterminée par extrapolation de la courbe $v_0 = f(1/k)$, ou mieux de la courbe $\log v_0 = f(1/k)$. Ni l'une ni l'autre de ces fonctions n'étant linéaire, l'extra-

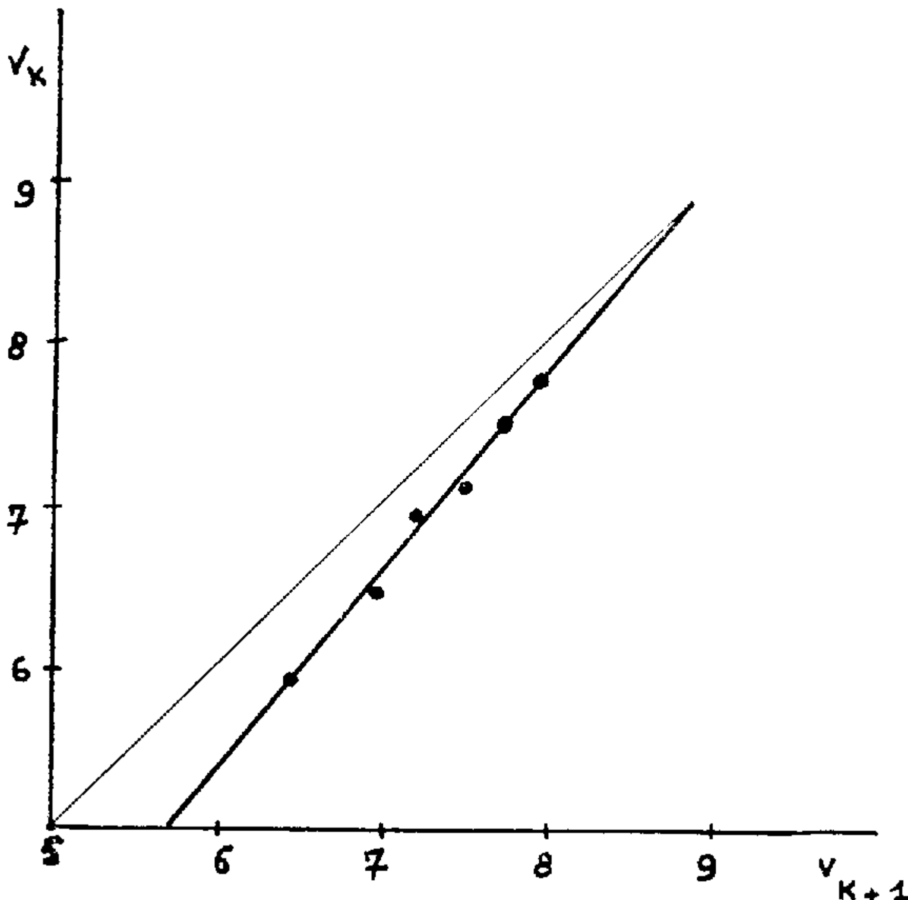


Fig. 1.

polation présente une assez grande incertitude mais permet néanmoins d'obtenir une valeur suffisamment approchée pour constater que les valeurs expérimentales se placent sur une droite d'équation

$$(1) \qquad \mathrm{Log}[(v_0)_\infty - (v_0)_k] = ak + b.$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme annoncée

$$(2) \qquad \frac{v_0 - (v_0)_1}{(v_0)_\infty - (v_0)_1} = 1 - e^{a(k-1)}, \qquad \text{avec} \quad v_0 = (v_0)_1 \quad \text{pour } k = 1.$$

TABLEAU I.

k numéro de la décomposition	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	∞.
v_0(mg/mn) expérimentale	5,95	6,45	7,00	7,08	7,50	7,75	7,95	–
v_0(mg/mn) calculée	5,95	6,47	6,90	7,24	7,53	7,76	7,96	8,85

La connaissance de $(v_0)_\infty$ présente une grande importance car on peut

admettre que cette valeur est caractéristique d'un échantillon donné. Nous avons recherché un procédé permettant d'en obtenir une détermination plus précise, tout en n'exigeant qu'un petit nombre de données expérimentales.

Entre deux valeurs $(v_0)_k$ et $(v_0)_{(k+1)}$ de v_0 correspondant à deux décompositions successives, on tire de l'équation (1) la relation

$$\text{Log}\,\frac{(v_0)_\infty - (v_0)_{(k+1)}}{(v_0)_\infty - (v_0)_k} = a \tag{3}$$

qu'on peut écrire, en posant $\log A = -a$:

$$(v_0)_k = A(v_0)_{(k+1)} + (v_0)_\infty(1 - A). \tag{4}$$

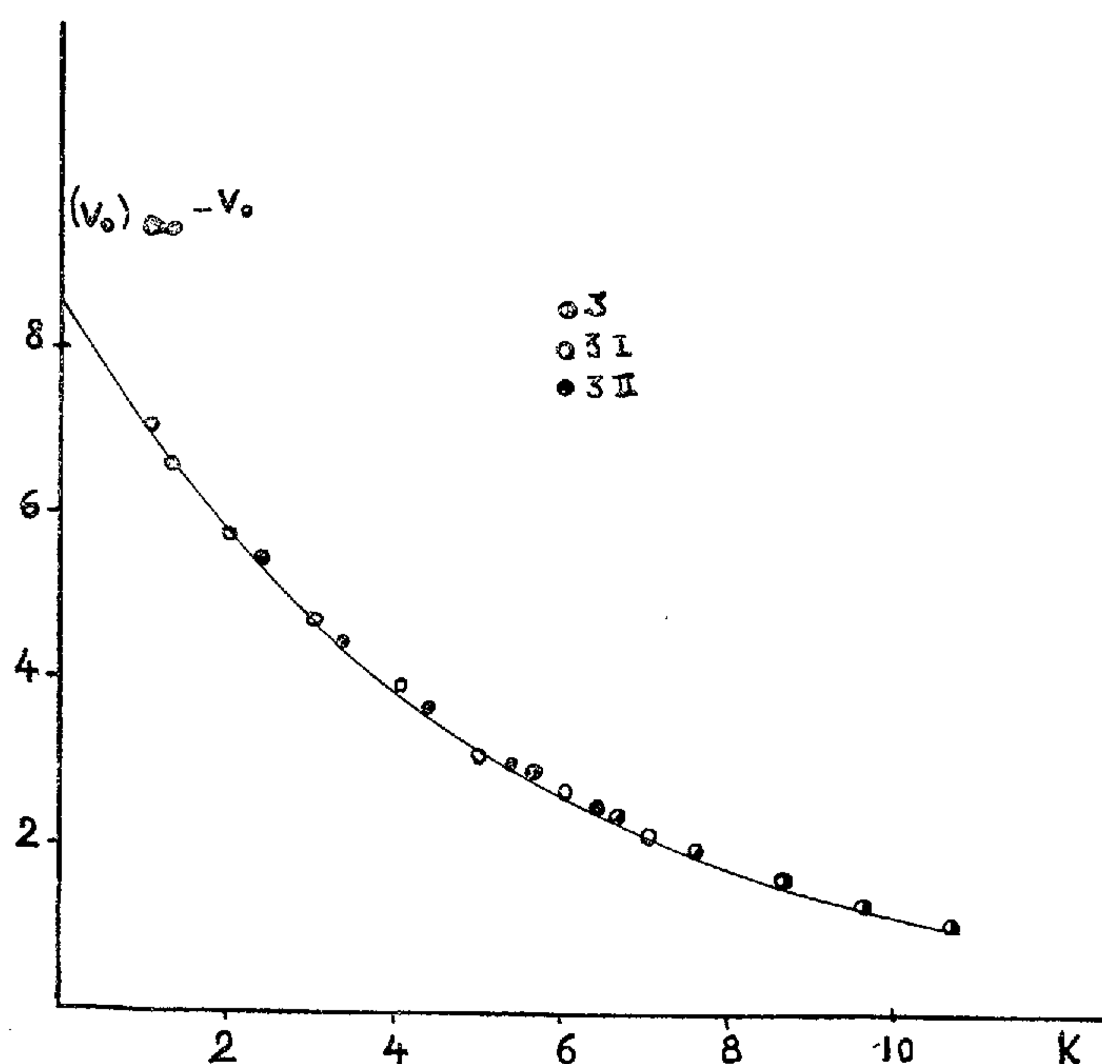


Fig. 2.

De la représentation graphique de cette relation linéaire (*fig.* 1), dans laquelle on porte $(v_0)_{(k+1)}$ en abscisses et $(v_0)_k$ en ordonnées, on déduit le coefficient a de l'exponentielle; la valeur de $(v_0)_\infty$ se calcule directement ou se détermine par l'intersection de la droite obtenue avec la première bissectrice puisque $(v_0)_k$ et $(v_0)_{(k+1)}$ tendent tous deux vers $(v_0)_\infty$ pour $k \to \infty$.

TABLEAU II.

Expériences	3-I.	3-II.	3-III.	3-IV.	3.
$(v_0)_\infty$ (mg/mn)	18,70	13,60	12,20	9,20	8,95
a	0,201	0,203	0,198	0,193	0,195

Nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences en faisant varier soit la

masse de produit, soit le diamètre de la nacelle. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Quel que soit l'échantillon de départ disposé sans tassement dans une nacelle hémisphérique, à la température de nos essais, les points expérimentaux se placent remarquablement sur la courbe théorique $(v_0)_\infty - v_0 = f(k)$ correspondant à l'équation (1), le coefficient de l'exponentielle gardant une valeur constante : $a = -0,198$ (*fig.* 2).

2° La valeur de $(v_0)_\infty$ peut différer d'un échantillon à un autre (tableau II), mais pour chaque échantillon, la variation de la vitesse initiale avec le nombre k de décompositions successives suit bien la relation (2).

3° Nos observations nous permettent de préciser que la valeur du coefficient a dépend de la température de l'expérience : le phénomène paraît même pouvoir s'inverser pour des températures plus basses. Nous préciserons cet aspect du problème dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) P. Barret et R. Perret, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 903; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1459.

(2) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 912.

(3) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 376.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption dipolaire des solutions de poly*-L-γ-*glutamate de benzyle*. Note (*) de Mme **Eve Marchal** et M. **Jean Marchal**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude de l'absorption dipolaire des solutions de poly-*L*-γ-glutamate de benzyle dans le mélange chloroforme + 0,5 % de formamide dans le domaine des basses fréquences montre l'existence d'un temps de relaxation correspondant aux rotations des macromolécules assimilables à des bâtonnets autour d'un axe transverse.

Un deuxième mécanisme d'absorption paraît exister entre 50 et 300 kHz.

Les travaux de Doty et coll. (1) ont montré que le poly-*L*-γ-glutamate de benzyle en solution dans certains solvants a un comportement de bâtonnet compatible avec le modèle de structure polypeptidique en hélice α de L. Pauling et R. B. Corey (2). Il était intéressant de confirmer ce comportement par l'étude des propriétés de l'absorption dipolaire des solutions dans le domaine des basses fréquences.

Pour cette étude, nous avons utilisé le comparateur d'admittances récemment mis au point par A. Lebrun et R. Liebaert (3), (4) et des solutions de poly-*L*-γ-glutamate de benzyle dans le chloroforme contenant 0,5 % en volume de formamide ce qui évite la formation d'agrégats (1). M. G. Spach avait mis à notre disposition trois fractions de ce polymère dont les masses moléculaires étaient égales à 76 000, 135 000 et 250 000. Les mesures ont été effec-

tuées à la température de 25 °C et à des concentrations en volume voisines de 0,5, 1 et 2 %. Les résultats ont été représentés par les diagrammes de Cole et Cole : $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$, les diagrammes linéaires : $\varepsilon' = f(\omega\varepsilon'')$ et linéaires inverses : $\varepsilon' = f(\varepsilon''/\omega)$ dans lesquels ε' et ε'' représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire du pouvoir inducteur spécifique des solutions et ω la pulsation du champ électrique appliqué.

Il semble possible d'interpréter ces résultats en admettant l'existence de deux fréquences critiques $f'c_1$ et $f'c_2$ qui correspondent à deux mécanismes d'absorption distincts, chacun d'eux pouvant être caractérisé par un temps de relaxation. Les valeurs de ces fréquences, déterminées en fonction de la masse moléculaire et de la concentration, sont rassemblées dans le tableau.

M.	Conc. $\frac{\text{poids}}{\text{vol.}}$ (%).	$f'c_1$ (kHz).	f'_0c_1 (kHz).	fc_1 (kHz).	$f'c_2$ (kHz).
76 000........	2	15	–	–	250 ± 50
	1	20	–	–	
	0,5	25	–	–	
	0	–	42 ± 15	60 ± 20	
135 000........	2	5	–	–	150 ± 50
	1	7	–	–	
	0,5	12	–	–	
	0	–	14 ± 3	13 ± 4	
250 000........	2	1	–	–	60 ± 30
	1	1,6	–	–	
	0,5	2,4	–	–	
	0	–	3,5 ± 1,5	2,1 ± 0,6	

La fréquence critique la plus basse $f'c_1$ pourrait correspondre aux rotations autour d'un axe transverse des macromolécules assimilées à des bâtonnets ou même à des ellipsoïdes allongés. Si nous utilisons soit la formule de F. Perrin [5] :

$$fc_1 = \frac{3\mathrm{KT}\left(2\ln 2\frac{a}{b} - 1\right)}{16\pi^2\eta a^3}$$

relative à un ellipsoïde d'allongement a/b placé dans un solvant de viscosité η à la température T, soit la formule de J. M. Burgers [6]

$$fc_1 = \frac{3\mathrm{KT}}{16\pi^2\eta}\,\frac{2\ln 2\frac{a}{b} - 1,6}{a^3}$$

relative à un cylindre de révolution, nous pourrons comparer les valeurs théoriques fc_1 et les valeurs expérimentales des fréquences critiques si nous connaissons les dimensions des particules. Nous admettrons que les dimensions en solution sont les mêmes que celles qu'on détermine sur des fibres

ou des films orientés par la diffraction des rayons X, soit $2a$ égal au produit de 1,5 Å par le degré de polymérisation et $2b$ égal à 15 Å ([7]). Les deux formules donnent pratiquement le même résultat. Les valeurs théoriques que nous avons caclulées sont rassemblées dans la 4e colonne du tableau à côté des résultats $f'_0 c_1$ de l'extrapolation à concentration nulle des valeurs expérimentales $f' c_1$ qui figurent dans la 2e colonne. Nous avons tenu compte dans ce calcul de l'imprécision de la valeur de $2a$ due à l'erreur voisine de ± 10 % commise sur la masse moléculaire déterminée par des mesures de la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions. Nous avons calculé par conséquent les valeurs extrêmes de fc_1 pour chaque fraction. La confrontation de ces valeurs et des résultats expérimentaux $f'_0 c_1$ montre que l'accord est satisfaisant ce qui justifie notre interprétation.

Si l'interprétation des valeurs $f' c_1$ est aisée car la symétrie hélicoïdale des macromolécules leur confère un moment électrique dirigé suivant l'axe de l'hélice α, il n'en est pas de même pour les valeurs $f' c_2$ car cette même symétrie est incompatible avec l'existence d'un moment électrique dirigé dans une direction radiale privilégiée. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle le deuxième temps de relaxation serait dû à des rotations des macromolécules autour de leur grand axe semble devoir être rejetée.

Il n'a pas été possible, aux erreurs d'expérience près, de mettre en évidence une variation de $f' c_2$ avec la concentration ni une variation du rapport $\varepsilon''_{\max_1}/\varepsilon''_{\max_2}$ des valeurs de ε'' aux fréquences critiques $f' c_1$ et $f' c_2$ mesurées sur chaque solution en fonction de la concentration et en fonction de la masse moléculaire du polymère. Si ces deux faits sont confirmés par des mesures plus précises, l'existence du deuxième temps de relaxation ne peut être expliquée ni par une formation d'agrégats dépendant de la concentration ni par l'existence aux extrémités des hélices d'un certain nombre de chaînons moins organisés dont le moment électrique n'est pas colinéaire à celui de l'hélice.

On est donc conduit à envisager deux hypothèses pour expliquer ce deuxième temps de relaxation :

1° la cause du phénomène est un certain taux d'irrégularités de structure des bâtonnets qui entraîne le changement d'orientation de segments consécutifs et l'apparition d'une dissymétrie.

2° les hélices sont suffisamment souples pour permettre des déformations des bâtonnets.

Ce n'est qu'une étude plus complète à des concentrations plus faibles, en fonction de la masse moléculaire, du solvant, et aussi de la nature du polypeptide étudié, qui permettra de préciser les hypothèses que nous avons faites.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4493; P. Doty, J. H. Bradbury et A. M. Holtzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 947.

(2) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 37, 1951, p. 241.

(3) A. Lebrun et R. Liebaert, *Comparateurs d'admittances pour les fréquences comprises entre* 0,1 Hz *et* 200 MHz, Colloque A. M. P. E. R. E., Paris, juillet 1958.

(4) MM. les Professeurs Arnoult et Lebrun ont bien voulu nous accueillir au Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille pour faire ces mesures.

(5) F. Perrin, *J. Phys.*, 5, 1934, p. 497.

(6) J. M. Burgers, *Verband der Kon. Nederl. Akad. v. Wetensch., Afd. Natuurk.* (Eerste Sectie), Dl. 16, n° 4, chap. III, p. 15.

(7) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 30.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Constantes relatives d'acidité dans l'alcool tertioamylique.* Note (*) de Mlle **Claude Jacquinot** et M. **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

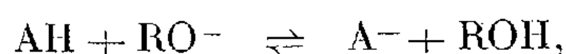
Les constantes d'ionisation de quelques acides très faibles ont été déterminées en solution dans l'alcool tertioamylique, en présence de tertioamylate de sodium. Les résultats obtenus permettent d'attribuer à la nitro-2 diphénylamine un pK de 18,80, à la *p*-nitraniline, 18,95 et à l'*o*-nitraniline, 19,40.

Nous avons utilisé l'alcool tertioamylique pour mesurer les constantes d'ionisation relatives de quelques acides très faibles dont certains sont déjà utilisés comme indicateurs (1) de « fin de titrage », mais sur lesquels il n'existe aucune donnée numérique. Cet alcool tertiaire est en effet moins acide que l'éthanol, l'isopropanol et les propriétés basiques du tertioamylate de sodium sont déjà utilisées en synthèse organique (2).

Le composé le moins acide dont la constante d'ionisation ait pu ainsi être atteinte est l'*o*-nitraniline et le plus acide étant la nitro-4 diphénylamine, 250 fois plus forte environ.

Principe des mesures. — L'alcool tertioamylique est certainement un solvant de très faible produit ionique, mais sa valeur n'a jamais été mesurée, de sorte que seules les constantes relatives d'acidité ont été calculées. Une détermination ultérieure de ce produit ionique permettra de calculer les constantes d'ionisation thermodynamiques dans l'alcool tertioamylique, à partir de nos résultats expérimentaux.

Les composés étudiés sont extrêmement peu dissociés dans l'alcool tertioamylique pur, mais réagissent avec le tertioamylate de sodium suivant la réaction



$$AH + RO^- \rightleftharpoons A^- + ROH,$$

la constante d'équilibre $K_{II} = (A^-)/(AH)(RO^-)$ représente l'inverse de la constante de solvolyse dans l'alcool considéré. Elle permet d'obtenir la constante d'ionisation de l'acide si le produit ionique du solvant K_S est connu, par la relation

$$Ka = K_{II} . K_S.$$

Les relations habituellement utilisées dans l'eau conduisent à la relation

$$K_{II} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{1}{b-(A^-)}$$

dans le cas où K_S est très petit.

α étant le coefficient d'ionisation, et b la concentration du tertioamylate de sodium.

Les expériences ont toujours été conduites avec des concentrations de tertioamylates de sodium grandes devant celles des acides étudiés pour que la quantité (A^-) soit négligeable devant b dans l'expression de K_{II}.

Les acides étudiés sont extrêmement faibles de sorte que, même pour des solutions concentrées en tertioamylate de sodium, il n'est pas possible d'obtenir l'acide entièrement sous forme d'ion A^-, mais qu'on est toujours en présence d'un mélange $A^- + AH$. Aussi ne nous a-t-il pas été possible de mesurer directement le coefficient d'absorption ε_i correspondant à l'ion, de manière à calculer le taux d'ionisation α pour des solutions partiellement neutralisées.

Pour la détermination de ε_i nous avons employé la méthode d'extrapolation suivante

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_i K_{II} b}$$

déjà utilisée dans des travaux antérieurs [3] où ε' représente le coefficient d'absorption réel mesuré, ε_i le coefficient d'absorption de l'ion impossible à atteindre directement. Cette formule n'est utilisable ainsi que dans le cas où ε_m (coefficient d'absorption de la forme non dissociée AH) est nul pour la longueur d'onde utilisée. Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon, avec des cellules de quartz d'épaisseur $e = 1$ cm, hermétiquement fermées, à la température $t = 20°$ C.

La concentration des solutions de tertioamylate de sodium étaient comprises entre 10^{-3} et 1 N. Elles furent préparées par attaque par le sodium de l'alcool tertioamylique très pur dans un double appareil à distiller et sous atmosphère inerte d'azote pur. Les solutions sont extrêmement fragiles et se troublent à la moindre trace de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Toutes les manipulations ont dû être effectuées à l'abri de l'air dans une enceinte spécialement déshydratée, décarbonatée, et saturée de vapeur d'alcool tertioamylique.

RÉSULTATS. — Les différentes expériences ont été résumées dans les tableaux suivants :

o-nitraniline :

$\lambda = 4750$ Å.

b.	ε'.	K_{II}.
1 N	7 300	7,02
0,520 N	6 200	5,56
0,412 N	6 080	6,54
0,229 N	5 333	7,77
0,127 N	3 475	5,63
0,070 N	3 200	8,45

ce qui conduit aux valeurs 8340 pour ε_i et 7 pour K_{II}.

p-nitraniline :

$\lambda = 4250$ Å.

b.	ε'.	K_{II}.
0,007 N	3 040	20,04
0,0165 N	5 560	18,4
0,031 N	8 800	19,3
0,050 N	11 700	19,35
0,370 N	20 800	18,75

d'où les valeurs de ε_i et K_{II} : $\varepsilon_i = 23\,800$; $K_{II} = 19,5$.

La métanitraniline est trop peu acide pour avoir fait l'objet de déterminations.

Nitro-2 diphénylamine :

$\lambda = 5\,350$ Å.

b.	ε_i.	K_{II}.
0,0121 N	3 590	29,5
0,0162 N	4 275	29,2
0,0490 N	7 850	29,2
0,0900 N	9 700	32,5

ce qui donne

$$\varepsilon_i = 13\,300 \quad \text{et} \quad K_{II} = 30,4.$$

Nitro-4 diphénylamine. — Ce composé est déjà beaucoup plus acide et l'on peut obtenir directement la valeur de ε_i sans extrapolation. A partir d'une certaine concentration en amylate, ε' ne varie plus et est égal à ε_i.

$\lambda = 4\,700$ Å.

b.	α.	K_{II}.
0,0012 N	0,66	1 600
0,0030 N	0,83	1 630
0,0045 N	0,89	1 750
0,0060 N	0,92	1 920

avec 1 750 comme valeur moyenne de K_{II}.

COMPARAISON AVEC LES CONSTANTES DÉTERMINÉES DANS D'AUTRES SOLVANTS. — Les constantes d'ionisation de la nitro-4 diphénylamine et de la nitro-2 diphénylamine avaient déjà été mesurées dans l'amino-2 éthanol où les pK thermodynamiques sont respectivement : 4,16 et 6,01. Les différences entre ces deux pK dans l'aminoéthanol et dans l'alcool tertioamylique sont sensiblement les mêmes (1,85 et 1,76) malgré la nette différence de constantes diélectriques (37,2 et 5,9).

Cette similitude de variation de pK dans différents solvants, qui a déjà été constatée pour un certain nombre d'acides, à condition qu'ils soient de types très voisins, permet d'attribuer (si la valeur du pK de la nitro-4 diphénylamine est de 17 rapportée à l'eau) les valeurs de 18,80 pour la nitro-2 diphénylamine, 18,95 pour la paranitraniline et 19,40 pour l'orthonitraniline.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) J. S. FRITZ, *Acid.-Base titrations in non-aqueous solvents*, Columbus, 1952.

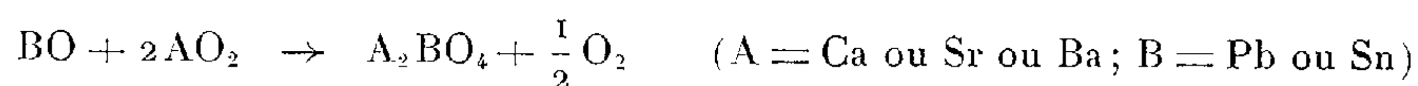
(2) J. M. CONIA, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 709.

(3) R. SCHAAL et F. MASURE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 501.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure de plombates et stannates alcalino-terreux du type* A_2BO_4. Note (*) de MM. **RAYMOND WEISS** et **RENÉ FAIVRE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont préparé par voie sèche les composés suivants : Ba_2PbO_4, Sr_2SnO_4, Ba_2SnO_4, Ca_2SnO_4, Sr_2PbO_4 et Ca_2PbO_4. Ils ont déterminé la structure quadratique du type K_2NiF_4 des trois premiers ; les trois autres sont vraisemblablement hexagonaux ou pseudo-hexagonaux.

Préparation. — On effectue, par voie sèche, la réaction



$$BO + 2AO_2 \rightarrow A_2BO_4 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (A = Ca \text{ ou } Sr \text{ ou } Ba ; B = Pb \text{ ou } Sn)$$

en frittant sous 50 kg/mm² les protoxydes PbO ou SnO avec les bioxydes CaO_2, SrO_2 ou BaO_2 puis en chauffant le mélange pendant 24 h à 800° C dans un courant d'azote pur et sec. La perte d'oxygène mesurée correspond bien à celle qu'indique l'équation de réaction.

L'interprétation des clichés de Debye-Scherrer conduit aux résultats suivants : Ba_2PbO_4, Sr_2SnO_4 et Ba_2SnO_4 sont quadratiques ;

Ca_2PbO_4 est vraisemblablement hexagonal cependant que Sr_2PbO_4 et Ca_2SnO_4 ont une symétrie orthorhombique pseudohexagonale. Nous avons établi la structure détaillée des trois composés quadratiques. Le tableau I donne les valeurs des paramètres *a* et *c* définissant la maille quadratique, la densité macroscopique D*m* et montre que la maille contient deux groupes A_2BO_4.

TABLEAU I.

Paramètres cristallins et nombre Z de groupes A_2BO_4
contenus dans la maille des plombates et stannates quadratiques.
(Unités : angströms absolus).
Anticathode de cuivre. Rayonnement $K_{\alpha_1}(\lambda K_{\alpha_1} = 1,5405$ Å). Chambre à focalisation de Guinier Seeman-Bohlin (diamètre 100 mm) à monochromateur à quartz courbe.

A_2BO_4.	a (Å).	c (Å).	V (Å)³.	Dm (g/ml).	Z.	Dx (g/ml).
Ba_2PbO_4.....	4,296 ± 0,003	13,30 ± 0,01	245,4 ± 1,8	7,16 ± 0,04	1,95 ≠ 2	7,34
Sr_2SnO_4......	4,037 ± 0,003	12,53 ± 0,01	204,1 ± 1,7	5,65 ± 0,03	1,97 ≠ 2	5,78
Ba_2SnO_4.....	4,130 ± 0,003	13,27 ± 0,01	226,3 ± 1,7	6,67 ± 0,03	2	6,67

L'extinction systématique des interférences hkl telles que $h+k+l$ soit impair montre que le réseau est centré. Nous avons pensé que la structure de ces composés est analogue à celle de K_2NiF_4 (1), (2), (3) de groupe spatial $I4/mmm = D_{4h}^{17}$.

Dans cette hypothèse, les positions des ions A^{2+}, B^{4+} et O^{2-} seraient :

4. A^{2+}.....	$\pm(0\ 0\ z)$	$\pm\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z\right)$	position	(e)	de Wyckoff
2. B^{4+}.....	$(0\ 0\ 0)$	$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$	»	(a)	»
4. O^{2-}....	$\left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right)\left(0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$	$\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$	»	(c)	»
4. O^{2-}....	$\pm(0\ 0\ z')$	$\pm\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z'\right)$	»	(e)	»

La comparaison des intensités calculées et des intensités mesurées par enregistrement microphotométrique des raies, vérifie cette hypothèses pour les valeurs suivantes des paramètres z et z' :

$z = 0,355$, $z' = 0,155$ pour Ba_2PbO_4 et Ba_2SnO_4 ;
$z = 0,353$, $z' = 0,153$ pour Sr_2SnO_4.

TABLEAU II.

Valeurs du facteur résiduel R *et des écarts quadratiques moyens* σ *des positions des ions.*

A_2BO_4.	$R = \frac{\Sigma([Fm]-[Fc])}{\Sigma[Fm]}$.	$\sigma_{A^{2+}}$ (Å).	$\sigma_{B^{4+}}$ (Å).	$\sigma_{O^{2-}}$ (Å).
Ba_2PbO_4......	0,09	0,0015	0,0006	0,060
Sr_2SnO_4......	0,07	0,0016	0,0011	0,032
Ba_2SnO_4......	0,09	0,0011	0,0014	0,040

Le tableau II montre que le facteur résiduel $R = (\Sigma[Fm] - \Sigma[Fc])/\Sigma[Fm]$ est inférieur à 0,10 dans les trois cas. L'écart quadratique moyen σ de la position d'un ion a été déterminé en admettant que σFm est indépendant de Fm (4). L'erreur sur les positions des ions lourds est du même ordre de

grandeur que l'erreur sur les paramètres *a* et *c* définissant la maille; l'erreur sur les positions des oxygènes atteint $\pm 0{,}03$ Å dans le cas le plus défavorable (Ba_2PbO_4). Le tableau III donne les distances interatomiques observées dans ces trois composés.

TABLEAU III.

Valeurs des distances interatomiques mesurées.

A_2BO_4.	A–O (Å).	B–O (Å).	O–O (Å).	A–A (Å).
Ba_2PbO_4	2,66 ± 0,04	2,15 ± 0,03	3,04 ± 0,06	3,84 ± 0,01
	2,88 ± 0,04	2,07 ± 0,03	2,98 ± 0,06	
Sr_2SnO_4	2,51 ± 0,025	2,02 ± 0,015	2,86 ± 0,03	3,68 ± 0,01
	2,73 ± 0,025	1,91 ± 0,015	2,78 ± 0,03	
Ba_2SnO_4	2,65 ± 0,03	2,06 ± 0,02	2,91 ± 0,04	3,84 ± 0,01
	2,82 ± 0,03	–	–	–

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) D. BALZ et K. PLIETH, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 545.

(2) S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER, *Acta Crystallographica*, 10, 1957, p. 538.

(3) A. RABENAN et P. ECKERLIN, *Acta Crystallographica*, 11, 1958, p. 304.

(4) H. LIPSON et W. COCHRAN, *The crystalline state*, 3, p. 288

(*Faculté des Sciences et École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la geissospermine*. Note (*) de M. **MAURICE-MARIE JANOT, ROBERT GOUTAREL, ALAIN LE HIR** et **FRANCIS PUISIEUX**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux « moitiés » de la geissospermine : geissoschizoline et geissoschizine sont unies par une fonction éther, et les deux autres atomes d'oxygène appartiennent à une fonction ester.

La geissospermine a été isolée par O. Hesse en 1877 (1) des écorces de « pao-pereira » [*Geissospermum læve* (Vellozo) Baillon] (Apocynacée brésilienne). A. Bertho et ses collaborateurs (2), puis K. Wiesner, W. Rideout et J. A. Manson (3) lui attribuèrent la formule brute $C_{40}H_{50}O_3N_4$ et montrèrent que cet alcaloïde peut être scindé en deux parties : l'une indolique avec un OCH_3, l'autre indolinique avec un $N—CH_3$.

Récemment, H. Rapoport, T. P. Onak, N. A. Hughes et M. G. Reinecke (4) ayant hydrolysé la geissospermine par l'acide chlorhydrique concentré dans des conditions déterminées ont isolé trois produits de scission, cristallisés : la geissoschizoline $C_{19}H_{26}ON_2$, la geissoschizine $C_{21}H_{24}O_3N_2$ et l'apogeissoschizine $C_{21}H_{22}O_2N_2$ avec des rendements respectifs de 50, 20 et 20 %. Il est vraisemblable que l'apogeissoschizine est un produit d'hydrolyse plus poussée

de la geissoschizine. La geissoschizine et la geissoschizoline formeraient les deux « moitiés » de la geissospermine dont la formule devient alors $C_{40}H_{48}O_3N_4$, compatible avec les résultats analytiques.

Nos propres travaux, menés simultanément, confirment cette hypothèse : par hydrolyse de la geissospermine dans l'acide chlorhydrique 2*n*, nous avons obtenu un mélange en quantités équivalentes de geissoschizoline et de geissoschizine, tandis que par action de l'acide chlorhydrique fumant, la plus grande partie de la geissoschizine est remplacée par de l'apogeissoschizine.

Geissospermine : F 213-214°, $[\alpha]_D^{20}$-101° (éthanol, $c=1$), $C_{40}H_{48}O_3N_4$, calculé %, C 75,91; H 7,65; N 8,85; O 7,59; OCH_3 4,90; 2C—(CH_3) 4,74; 2H 0,32; trouvé %, C 76,0-76,1; H 7,7-7,6; N 9,0; O 7,9; OCH_3 5,0; C—(CH_3) 3,21; H 0,25-0,38.

Le spectre ultraviolet de la geissospermine correspond à la sommation de deux chromophores : l'un indolinique, l'autre indolique. Le spectre infrarouge présente à 1725 cm^{-1} une bande C=O.

Geissoschizoline : F 124-126° (produit desséché), $[\alpha]_D^{21}+32°$ (éthanol, $c=1$) $C_{19}H_{26}ON_2$, calculé %, C 76,47; H 8,78; N 9,39; N—(CH_3) 5,03; C—CH_3) 5,03; 3 H 1,04; trouvé %, C 76,8; H 8,9; N 9,4; N—(CH_3) 1,44; C—(CH_3) 3,72 : le groupe C—(CH_3) fait partie d'une chaîne éthyle « angulaire » (méthode de Kuhn-Roth modifiée) ([5]); H 1,03. Spectre ultraviolet indolinique, max : λ 247 mμ, log ε 3,94; λ 300 mμ, log ε 3,55; spectre infrarouge : pas d'absorption dans la région des carbonyles.

Geissoschizine : F 191-193°; $[\alpha]_D^{21}+115°$ (éthanol, $c=1$); $C_{21}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 71,57; H 6,86; N 7,95; OCH_3 8,80; 2 H 0,58; C—(CH_3) 4,28; trouvé %, C 71,9; H 6,9; N 8,1; OCH_3 8,8; H 0,60; C—(CH_3) 3,46 : ce groupe C—CH_3 fait partie d'un méthyl « angulaire ». Spectre ultraviolet, max : λ 224 mμ, log ε 4,57; λ 268 mμ, log ε 4,15; modifié en milieu alcalin, max : λ 228 mμ, log ε 4,66; λ 277 mμ, log ε 4,50. Spectre infrarouge (cristaux en suspension dans le nujol) : une forte bande d'absorption à 1650 cm^{-1} et pas d'absorption à 1725 cm^{-1}.

La geissoschizine donne un chlorhydrate de dinitro-2.4 phénylhydrazone F 198°. La réaction de Tollens est nettement positive. La geissoschizine est soluble dans les solutions aqueuses de soude desquelles elle est précipitée par addition de chlorure d'ammonium, ce qui permet de la séparer facilement de la geissoschizoline.

La geissoschizine par $LiAlH_4$ conduit à deux produits de réduction cristallisés : le plus abondant F 248°, de formule brute $C_{20}H_{24}ON_2$, calculé %, C 77,88; H 7,84; N 9,08; trouvé %, C 78,3; H 7,9; N 8,9; pas de méthoxyle; le second F 200-205° : $C_{20}H_{26}ON_2$, calculé %, C 77,38; H 8,44; trouvé %, C 77,10 — 77,06; H 8,21 — 8,31. Les spectres ultraviolets de ces deux dérivés sont typiquement indoliques et leurs spectres infrarouges ne présentent pas d'absorption dans la région des carbonyles. Par contre, le produit de réduction

(amorphe) de la geissoschizine par le borohydrure de potassium à un spectre infrarouge avec une bande d'absorption à 1720 cm^{-1}.

Apogeissoschizine : Chlorhydrate cristallisé dans l'éther-métanol : F 145°, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, ClH, calculé %, C 68,00; H 6,25; N 7,55; OCH_3 8,37; trouvé %, C 68,0; H 6,2; N 8,0; OCH_3 8,4. Spectre ultraviolet : λ 220 mμ, log ε 4,39; λ 275 mμ, log ε 4,26; λ 325 mμ, log ε 4,24. Spectre infrarouge : deux fortes bandes à 1695 et 1625 cm^{-1} pouvant correspondre à une fonction ester conjuguée à une double liaison.

L'apogeissoschizine n'a pas de caractère cétonique. Elle est réduite par $LiAlH_4$ en un dérivé cristallisé F 245°, de formule $C_{20}H_{22}ON_2$: calculé %, C 78,40; H 7,24; N 9,14; « H » mobile 0,33; trouvé %, C 78,5; H 7,2; N 9,0; « H » mobile 0,31 — 0,39; pas de méthoxyle. Spectre ultraviolet, max : λ 228 μm, log ε 4,31; λ 258 mμ, log ε 4,34; λ 300 mμ, log ε 4,00. Spectre infrarouge : une faible bande à 1680 cm^{-1}.

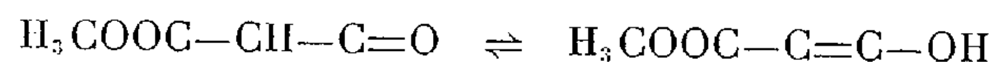
De ces investigations préliminaires, on peut déduire que dans la geissospermine $C_{40}H_{48}O_3N_4$, les deux moitiés sont unies par une fonction éther, les deux autres atomes d'oxygène appartenant à une fonction ester méthylique.

La fonction ester est difficilement saponifiable, mais elle peut être mise en évidence par Li Al H_4 qui conduit au *geissospermol* F 180-182°, $[\alpha]_D^{20}$ — 82° (éthanol, $c = 1$), $C_{39}H_{48}O_2N_4$, 1/2 C_2H_5OH, calculé %, C 76,51; H 8,18; N 8,92; trouvé %; C 76,5-76,4; H 8,1-8,5; N 8,9-9,1. Dans le geissospermol, il n'y a plus de OCH_3 et la bande ester a disparu.

L'hydrolyse acide de la fonction éther fait apparaître une fonction alcool dans la geissoschizoline et un carbonyle facilement énolisable dans la geissoschizine.

La réaction nettement acide de la forme énol peut s'expliquer par la présence d'un groupement insaturé en β, vraisemblablement la fonction ester.

De nombreux arguments plaident en faveur de l'enchaînement :


$$H_3COOC—CH—C{=}O \rightleftharpoons H_3COOC—C{=}C—OH$$

dans la geissoschizine. Le spectre infrarouge de celle-ci présente une forte bande à 1650 cm^{-1} pouvant correspondre à une chélation entre l'ester et l'énol, avec modification de l'absorption du carbonyle de l'ester. La bande ester à 1720 cm^{-1} réapparaît dans la dinitro-2.4 phénylhydrazone, ou par réduction de la fonction cétone ou aldéhyde par le borohydrure de potassium. Les bandes des deux fonctions disparaissent par réduction par l'hydrure d'aluminium-lithium.

D'autre part, il est à noter que les produits de réduction de la geissoschizine par le borohydrure de potassium et par l'hydrure d'aluminium-lithium ont un spectre ultraviolet typiquement indolique, correspondant au second chromophore de la geissospermine.

L'hydrolyse de cet alcaloïde est donc accompagnée d'un réarrangement de

la structure indolique avec transposition au niveau du système ester-énol, le spectre ultraviolet de la geissoschizine étant différent de celui d'un chromophore indolique. Ce réarrangement doit être encore plus profond dans le cas de l'apogeissoschizine, dont la formule brute correspond à une anhydrogeissoschizine.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *Ber.*, 10, 1877, p. 2162; *Lieb. Ann.*, 220, 1880, p. 141.

(2) A. Bertho et G. Von Schuckmann, *Ber.*, 64, 1931, p. 2278; A. Bertho et F. Moog, *Lieb. Ann.*, 509, 1934, p. 241; A. Bertho et H. F. Sarx, *Lieb. Ann.*, 556, 1944, p. 22.

(3) *Experientia*, 9, 1953, p. 369.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1601.

(5) H. Bickel, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 649; F. Percheron, R. Goutarel et C. Conreur, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1198.

(Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les trois p-tolyl tétraphénylcyclopentadiènols et leur photooxydation.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **André Ranjon**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation de ces carbinols à partir de la tétracyclone et des deux analogues *p*-tolylés en 2 ou 3. Chaque photooxyde de carbinol n'a été obtenu que sous l'une des deux structures stéréoisomères possibles. Scission acide de chaque photooxyde en tétraarylfuranne et acide aromatique.

Une étude antérieure (1) du comportement photochimique de composés cyclopentadiéniques a conduit à deux résultats inattendus.

Le photooxyde du pentaphénylcarbinol, I, se décompose sous l'action des acides en donnant du tétraphénylfuranne, II, et de l'acide benzoïque.

L'éther méthylique du même carbinol, III, ne fournit pas de photooxyde; la lumière, même en l'absence d'oxygène, le scinde en pentaphénylcyclopentadiène, IV, et méthanal.

Le mécanisme proposé (2), pour expliquer cette curieuse réaction de photolyse, fait intervenir un transfert d'un des atomes d'hydrogène du méthoxyle sur l'un des carbones voisins (en 2 ou 5) du cycle pentagonal.

En vue de vérifier cette hypothèse, cette étude a été étendue à des éthers méthyliques de pentaarylcyclopentadiènols moins symétriques que le carbinol pentaphénylé I. Chacun des phényles de ce dernier a tout d'abord été remplacé par un reste *p*-tolyle. Les trois carbinols monotolylés en 1, 2 ou 3, et tétraphénylés, ont été préparés. Ces trois corps ont été obtenus par action d'aryllithiens sur les trois tétraarylcyclopentadiènones correspondantes, c'est-à-dire la tétracyclone simple, V (3), et les deux composés monotolylés isomères VI et VII (4).

Le *p*-tolyl-1 tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentadiènol-1, V*a*, $C_{36}H_{28}O$, se présente sous forme de prismes hexagonaux incolores (*n*-propanol). Il est dimorphe : première fusion instantanée à 188-189°, resolidification et seconde fusion à 199-200°. Les solvants usuels ne le solvatent pas.

Les deux autres carbinols tolylés en position 2 ou 3, VI *a* et VII *a*, donnent des solvates (méthanol, éthanol, *n*-propanol, éther) avec une facilité telle qu'il est difficile de les obtenir, à l'état cristallisé, non solvatés. Avec le méthanol, ces solvates comportent des quantités équimoléculaires de solvant et de carbinol. La désolvatation par chauffage sous vide ne conduit qu'à des produits amorphes, qu'il faut traiter par de l'éther de pétrole (É 45-65°) pour provoquer la formation de cristaux non solvatés.

Le *p*-tolyl-2 tétraphényl-1.3.4.5 cyclopentadiènol-1, VI *a*, $C_{36}H_{28}O$, fond à 153-154°; solvaté par le méthanol, il fond vers 120-125° (déc.).

Le *p*-tolyl-3 tétraphényl-1.2.4.5 cyclopentadiènol-1, VII *a*, $C_{36}H_{28}O$, fond à 170°; le solvate avec le méthanol fond également vers 120-125° (déc.).

Les structures de ces trois carbinols ont été confirmées en préparant leurs photooxydes, puis en dégradant ces derniers en milieu acide.

Ces photooxydes s'obtiennent par irradiation (environ 25 mn pour 100 ml) de solutions au millième des carbinols dans le sulfure de carbone, au moyen de lampes « Episcope » Philips (une lampe de 1 kW et deux de 0,5 kW). Les rendements sont de l'ordre de 80 %.

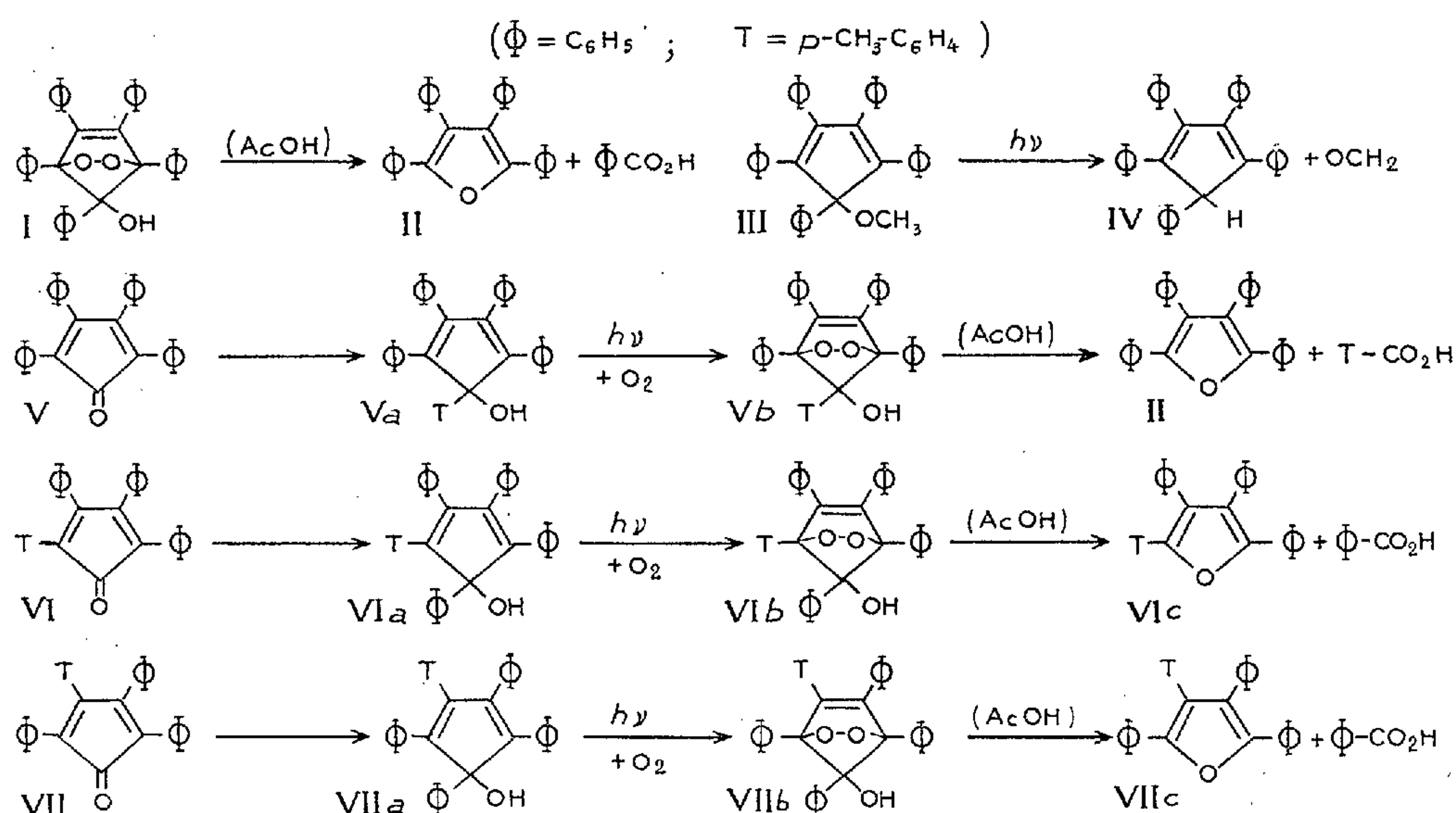
Le photooxyde provenant du carbinol tolylé en position 1, V *b*, $C_{36}H_{28}O_3$, est dimorphe. Nous avons obtenu, d'une part des prismes rectangulaires de F_{inst} 179-180° (déc.) et, d'autre part, une autre forme (microcristaux) de F_{inst} 154-156°. Cette dernière se solvate facilement par l'éther (molécule à molécule) en donnant des aiguilles ou bâtonnets de F_{inst} 104-106° (déc.). Ce solvant peut être éliminé par un simple lavage à l'éther de pétrole (É 30-50°).

La forme haute est obtenue lorsqu'on traite par du sulfure de carbone le produit amorphe provenant de l'évaporation de la solution irradiée, la cristallisation étant provoquée par addition d'éther de pétrole (É 30-50°). Si l'on traite, au contraire, le résidu par l'éther, on obtient le corps solvaté, F_{inst} 104-106°.

A cause de la grande sensibilité à la chaleur de ces différentes formes cristallines, qui oblige à opérer à des températures peu élevées, il a été assez difficile de passer d'une forme à l'autre par dissolution dans différents solvants.

La transformation, en la forme haute F_{inst} 179-180°, de la forme basse non solvatée (F_{inst} 154-156°), ainsi que de son solvate par l'éther (F_{inst} 104-106°), a été effectuée par dissolution dans le sulfure de carbone, concentration sous vide à 30-35°, et addition d'éther de pétrole (É 30-50°), avec amorçage.

Le passage inverse est réalisé en dissolvant le corps à haut point de fusion dans la pyridine. L'évaporation du solvant, la redissolution dans l'éther anhydre et l'amorçage, conduisent au photooxyde solvaté (F_{inst} 104-106°). Ces transformations réversibles montrent bien que nous sommes en présence d'un dimorphisme, et non pas d'un exemple de la stéréoisomérie que laisse prévoir la formule générale de tous les photooxydes des carbinols (hydroxyle en cis ou en trans par rapport au pont oxydique), et qu'on n'a pas encore observée ([1]).



Nous n'avons pas cherché à obtenir plusieurs formes cristallines avec les deux autres photooxydes; nous avons utilisé la technique qui donne la forme haute avec le photooxyde précédent.

Le photooxyde tolylé en position 2, VI*b*, $C_{36}H_{28}O_3$, cristallise, non solvaté, à partir du mélange sulfure de carbone-éther de pétrole; F_{inst} 174-176° (déc.). Son isomère tolylé en position 3, VII *b*, $C_{36}H_{28}O_3$, obtenu dans les mêmes conditions, fond instantanément à 202-204° (déc.).

L'acide acétique, lentement à froid, en quelques secondes à l'ébullition, scinde, avec des rendements presque quantitatifs, chacun des trois photooxydes ci-dessus, avec formation d'un tétraarylfuranne et d'un acide aromatique.

Le photooxyde qui provient du carbinol tolylé en position 1, V *b*, fournit du tétraphénylfuranne, II, F_{inst} 171-172°, et de l'acide *p*-toluique, F_{inst} 179-180°.

La scission acide du photooxyde tolylé en 2, VI *b*, conduit à l'acide benzoïque, F_{inst} 121-122°, et au *p*-tolyl-2 triphényl-3.4.5 furanne, VI *c*, $C_{29}H_{22}O$, qui était inconnu; aiguilles incolores (acide acétique), F_{inst} 147-148°.

Avec le photooxyde tolylé en position 3, VII *b*, on obtient de l'acide benzoïque et le *p*-tolyl-3 triphényl-2.4.5 furanne, VII *c*, $C_{29}H_{22}O$, également inconnu. Celui-ci, cristallisé dans l'éthanol, est dimorphe; il fond instantanément à 156-157°, resolidification et nouvelle fusion à 162-163°.

Les résultats de ces scissions confirment les structures des trois carbinols préparés et également l'hypothèse émise [1] du départ du carbone porteur de l'hydroxyle avec le reste acide.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

[1] CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170; J. AUBRY, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

[2] CH. DUFRAISSE, *Experientia*, Supplementum II, 1955, p. 30.

[3] W. DILTHEY et F. QUINT, *J. prakt. Chem.*, 128, 1930, p. 139.

[4] S. B. COAN, D. E. TRUCKER et E. I. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 900.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le pyrosulfate diméthylique dans la préparation des diarylsulfones.* Note (*) de MM. **LÉON VELLUZ, ROBERT JOLY** et **ROBERT BUCOURT** [1], présentée par M. Charles Dufraisse.

La 4.4'-dichloro diphénylsulfone a été obtenue avec un rendement de 90 % par l'action de l'anhydride sulfurique sur le chlorobenzène en présence de sulfate diméthylique. Le pyrosulfate diméthylique ainsi formé intermédiairement favorise l'accès à d'autres diarylsulfones, symétriques ou non.

Au cours de recherches sur la sulfone antilépreuse, ou 4.4'-diamino diphénylsulfone, nous avons observé l'aptitude particulière du pyrosulfate diméthylique (I) à former des sulfones symétriques (III) à partir de dérivés aryliques, notamment à partir du chlorobenzène.

1. La condensation sur le chlorobenzène de l'anhydride sulfurique, sous la forme de son trimère stabilisé, fournit principalement l'acide 4-chloro benzène sulfonique (50 %). Le rendement en 4.4'-dichloro diphénylsulfone est faible (35 %). En faisant varier dans de larges limites les conditions expérimentales, nous n'avons pu éviter la nette prédominance de l'acide sulfonique dans les produits de réaction.

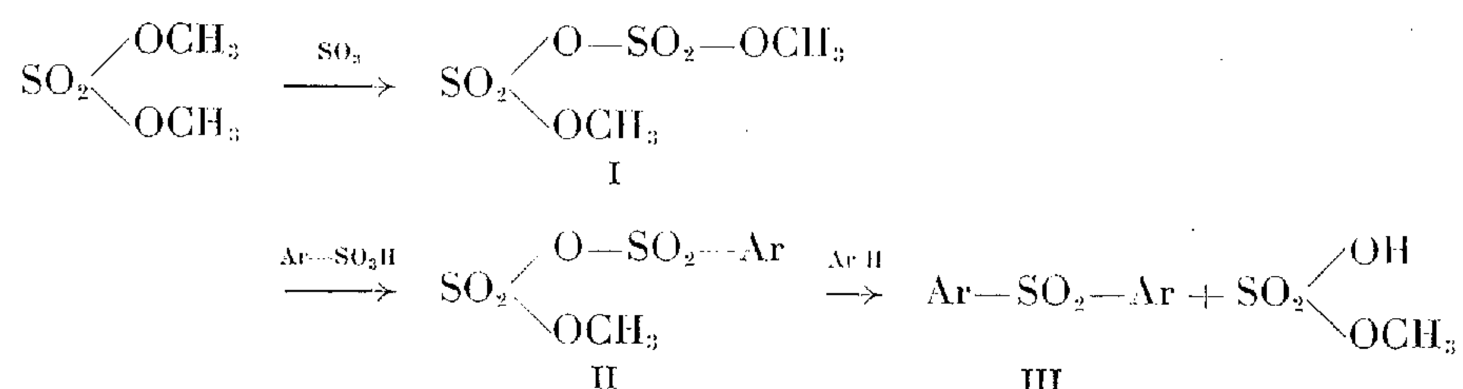
Des résultats nouveaux sont apparus en condensant tout d'abord 1 mol d'anhydride sulfurique stabilisé sur 1 mol de sulfate diméthylique, puis en introduisant dans le milieu une nouvelle molécule d'anhydride sulfurique et 2 mol de chlorobenzène. On obtient alors la 4.4'-dichloro diphénylsulfone avec un rendement de 90 %.

Dans 126 g (1 mol) de sulfate diméthylique chauffé vers 75°, on introduit lentement, sous agitation et à l'abri de l'humidité, 80 g (1 mol) d'anhydride sulfurique stabilisé, en surfusion à 25°. Après une demi-heure à 75°, on refroidit vers 20° et ajoute de nouveau 80 g d'anhydride sulfurique. La liqueur ainsi obtenue est introduite dans 225 g (2 mol) de chlorobenzène

maintenu vers 50°. Après environ une heure d'agitation, on verse dans 600 ml d'eau et essore la sulfone qu'on lave et sèche. Rendement : 258 g (90 %) de dichloro diphénylsulfone, F 149-151°.

2. Le réactif qui intervient dans cette condensation est le pyrosulfate diméthylique, $É_3$ 75° avec décomposition, $d^{23°}$ 1,554, dont nous n'avons trouvé dans la littérature aucune mention d'emploi en synthèse organique.

La condensation de la première molécule d'anhydride sulfurique sur le sulfate diméthylique conduit au pyrosulfate (I). On peut supposer que la seconde molécule permet la formation d'acide aryl-sulfonique qui, en réagissant sur I, forme un anhydride mixte instable (II). Par action immédiate d'un aromatique, on obtient la sulfone (III), accompagnée de sulfate acide de méthyle.



En plus de la 4.4′-dichloro diphénylsulfone, nous avons obtenu, par la même voie, la diphénylsulfone non substituée, F 127°, et ses dérivés 4.4′-diméthylé, F 164°, et 3.4.3′.4′-tétrachloré, F 176°.

3. Le pyrosulfate diméthylique permet aussi d'accéder à des sulfones dissymétriques en faisant agir successivement un acide arylsulfonique et un aromatique différemment substitué. Nous avons ainsi préparé la 4-méthyl diphénylsulfone avec un rendement supérieur à 70 %.

On déshydrate, par chauffage à 150°, 50 g d'acide *p*-toluène sulfonique (1 H_2O), puis on ajoute 24 ml de benzène anhydre et 54 g de pyrosulfate diméthylique, obtenu comme ci-dessus par action d'une molécule d'anhydride sulfurique sur une molécule de sulfate diméthylique. On chauffe vers 70°, puis laisse refroidir et verse dans 150 ml d'eau. On essore la sulfone qu'on lave, sèche et recristallise en méthanol. Rendement : 43 g (70 %) de 4-méthyl diphénylsulfone, F 126°.

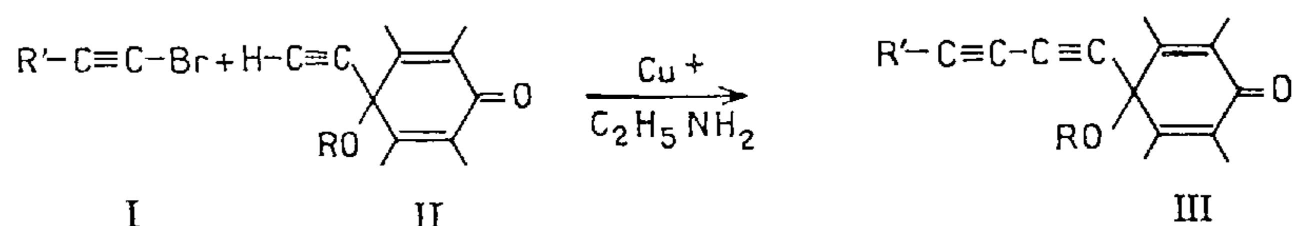
De la même manière, nous avons obtenu la 4-chloro diphénylsulfone, F 94°, et la 4-chloro 4′-méthyl diphénylsulfone, F 124°.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Fabignon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quinols polyacétyléniques, polyéthynylarènes correspondants.* Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les mono et les diquinols acétyléniques vrais peuvent être condensés avec les bromo-1 acétyléniques; les produits qui en résultent fournissent les arènes polyacétyléniques correspondants par réduction.

Il nous a paru intéressant d'appliquer aux mono- et aux diquinols acétyléniques vrais ([1]), ([2]), ([3]) la méthode de préparation de composés polyacétyléniques mise au point par l'un d'entre nous ([4]), ([5]), en vue de l'obtention d'arènes tri- et tétraacétyléniques. Rappelons que cette méthode consiste à faire réagir un bromo-1 acétylénique sur un acétylénique vrai en présence d'éthylamine et de traces de sel cuivreux.



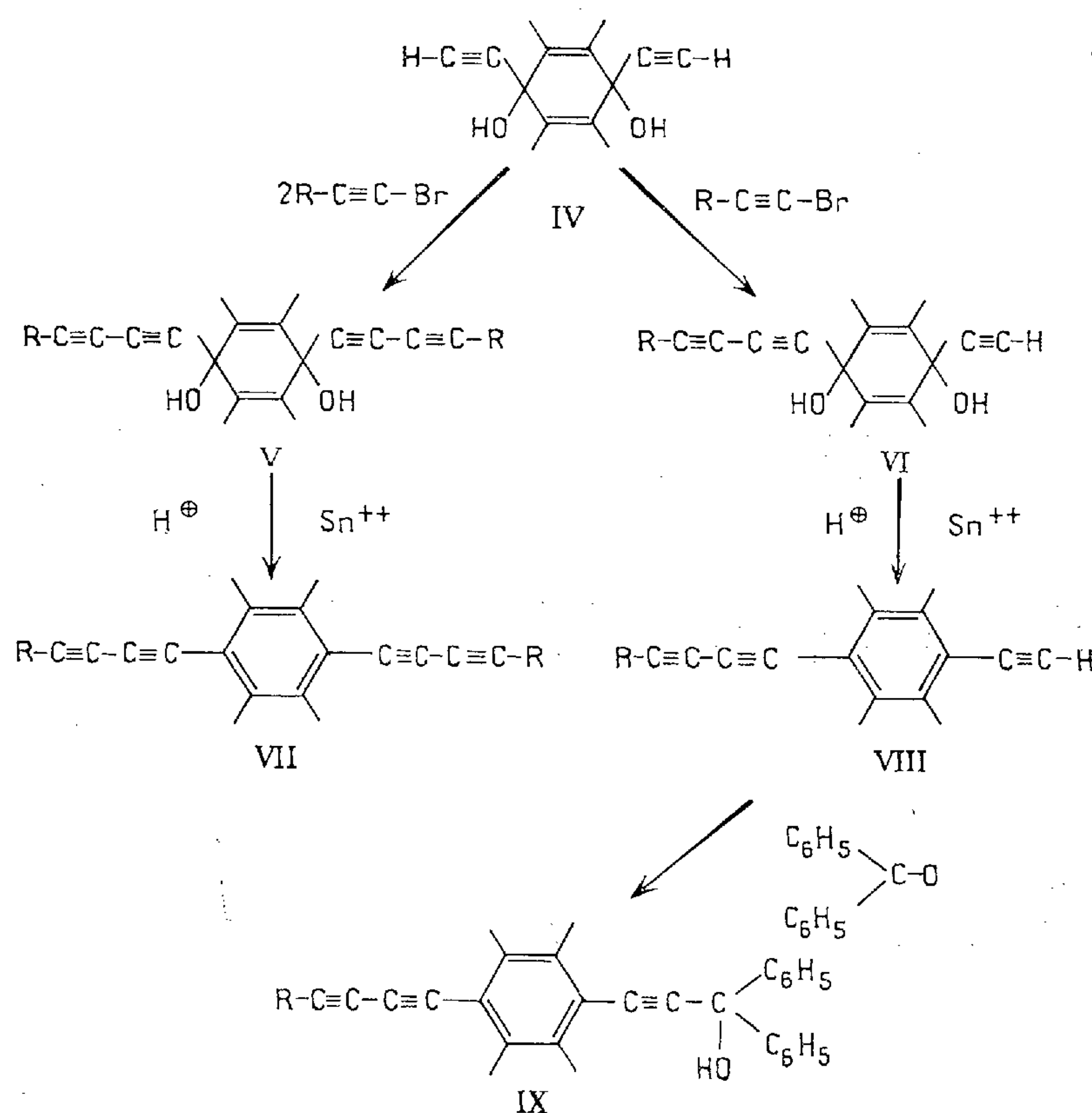
La condensation des bromo-1 acétyléniques I avec les monoquinols dihydroanthracéniques II (R=H) ou avec leurs éthers méthyliques II ($R=CH_3$) fournit les composés polyacétyléniques III correspondants avec d'excellents rendements. Ces réactions sont généralement effectuées dans un solvant amidé (N-méthylpyrrolidone) vers 25°.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

R'.	R.	Monoquinols dihydroanthracéniques III. Rdt (%).	F (°C).
C_6H_5—......................	H	92	173
$(CH_3)_2C(OH)$—.............	H	95	177
$(C_6H_5)_2C(OH)$—...........	H	96	252
C_6H_5—......................	CH_3	92	171

Les diquinols acétyléniques IV qui présentent deux fonctions acétyléniques vraies peuvent subir sur leurs deux extrémités la réaction précédente et fournir les diquinols polyacétyléniques V. L'emploi d'un défaut de dérivé bromé permet un arrêt au premier stade de la réaction avec formation du diquinol VI possédant encore un hydrogène acétylénique vrai. Ces condensations sont généralement effectuées en solution méthanolique vers 25-30°.

La réduction des diquinols V et VI peut être effectuée par les sels stanneux en milieu sulfurique et fournit les arènes tétraacétyléniques VII et les arènes triacétyléniques VIII. Ces réactions sont conduites en solution dans le méthanol ou le tétrahydrofuranne.



Elles se sont révélées plus difficiles dans la série de la benzoquinone que dans celle de l'anthraquinone, de plus dans cette première série il se forme des produits secondaires dont l'étude est actuellement en cours.

Les résultats obtenus sont groupés dans les deux tableaux ci-après.

		Diquinol V.		Diquinol VI.	
Série.	R.	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).
Benzoquinone........	CH_3—	98	178	49	190
	C_6H_5—	93	191	60	260
	$(CH_3)_2C(OH)$—	96	222	–	–
	$(C_6H_5)_2C(OH)$—	97	252	62	249
Anthraquinone.......	CH_3—	92	207	83	331
	C_6H_5—	91	218	98	340
	$(CH_3)_2C(OH)$—	88	215	96	227
	(C_6H_5) C(OH)—	86	200	79	254

		Arènes tétraacétyléniques VII.		Arènes triacétyléniques VIII.		Alcool IX.	
Série.	R.	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).
Benzoquinone........	C_6H_5—	54	144	55	144	98	167
Anthraquinone.......	C_6H_5—	54	Solvaté	69	180 déc.	97	176

Les arènes triacétyléniques VIII qui possèdent une fonction acétylénique vraie fournissent les alcools polyacétyléniques IX par condensation avec la benzophénone dans le tétrahydrofuranne en présence de potasse anhydre.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
(1) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Villemart, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2061.
(2) W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2383.
(3) W. Ried et J. H. Schmidt, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 205.
(4) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1055.
(5) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 821.
(6) W. Ried, H. J. Schmidt et K. Wesselberg, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 270.
(7) Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 1894.

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence en Corse d'un fer nickelé du groupe de la joséphinite.* Note de M. **Jacques Avias** et Mlle **Simonne Caillère**, présentée par M. Charles Jacob.

Le long de la côte Ouest du Cap Corse, M. D. Paolini a découvert des sables nickélifères et les a remis à la Société « le Nickel », qui les transmit au début de 1956 à l'un de nous pour étude. L'examen préliminaire montra que la teneur très élevée en nickel des sables débarrassés de la magnétite ne pouvait s'expliquer que par la présence, soit de sulfures riches, soit d'un ferronickel awaruite ou joséphinite.

Deux missions permirent de recueillir de nouveaux échantillons de concentrés côtiers et de trouver, en place, la roche minéralisée. Celle-ci affleure dans le massif de Canari au Nord de la marine d'Albo et du village d'Ogliastro, dans un complexe de schistes amphiboliques. L'étude des matériaux a permis de montrer que la minéralisation nickélifère est liée à des serpentines riches en magnétite et contenant des minéraux asbestiformes. En effet, la roche comprend une matrice silicatée, d'un vert plus ou moins sombre qui, englobe de la magnétite, ainsi que de fines paillettes brillantes, métalliques, dont les plus grandes peuvent atteindre 1 cm de longueur.

Examinée en plaque mince, cette roche apparaît constituée par un agrégat lamellaire assez homogène, faiblement biréfringent, d'un minérai antigoritique; on voit, en outre, quelques lamelles jaunâtres et de rares grains opaques.

L'étude thermique différentielle confirme que la phyllite est de type antigoritique et le diagramme thermopondéral montre qu'elle ne subit aucune perte de poids jusqu'à 575°, qu'elle se déshydrate totalement entre 600 et 800° et que ce phénomène est accompagné d'une diminution de poids de 9,5 %.

Le diagramme de rayons X du produit tel quel et du matériel chauffé permet de conclure qu'il n'existe pratiquement pas de chlorite associée à la phyllite à 7 Å.

L'analyse chimique de la partie silicatée a donné les résultats suivants : SiO_2, 39,3; Al_2O_3, 9; Fe_2O_3, 3,7; FeO, 3; CuO, 2; MgO, 32; H_2O, +10,5; total, 99,5.

Il semble qu'on puisse considérer que tous ces éléments entrent dans la constitution d'une phyllite dont la formule structurale est la suivante : $(Si^{0,84}, Al^{0,19})\ (Al^{0,30}, Fe^{0,15}_{+++}, Fe^{0,12}_{++}, Mg^{2,32})\ O^7\ 2\ H^2O$.

Elle fait apparaître un faible remplacement du silicium par l'aluminium. Il s'agit d'une berthiérine magnésienne, minéral non encore signalé en masse importante (1).

Ces résultats montrent donc que le constituant essentiel du massif de Canari doit être, soit une berthiérine magnésienne présentant une faible substitution de Si par Al, ou bien l'association d'antigorite normale avec une berthiérine plus substituée sans qu'il soit actuellement possible de le préciser. Il paraît en tous cas probable que l'alumine mise en évidence par l'analyse entre dans la constitution d'un minéral phylliteux à 7 Å.

Outre la magnétite, la masse silicatée englobe un constituant blanc à pouvoir réflecteur élevé, qui apparaît en sections polies comme étant isotrope. Il semble s'identifier avec le minéral nickélifère des sables côtiers. En effet, une section polie faite avec les plus grosses paillettes de ces sables confirme bien qu'il s'agit d'un minéral isotrope dont le pouvoir réflecteur $R = 0,61$ pour le vert $\lambda = 0,550\ \mu m$.

Cette valeur conduit à penser que le constituant nickélifère est un alliage du type awaruite-joséphinite.

Signalons que le minéral blanc renferme des inclusions de pentlandite présentant des clivages cubiques caractéristiques, ainsi d'ailleurs que de rares gouttelettes d'un constituant jaune pâle anisotrope; peut-être s'agit-il de millérite.

L'étude chimique des paillettes brillantes, triées aussi soigneusement que possible dans les sables côtiers, a donné les résultats suivants : SiO_2,

2,10; Al_2O_3, 1; CaO, 0,50; MgO, 2,40; Fe, 24,50; Ni, 63,50; Co, 1,50; S, 1; total, 96,5. Le déficit, soit 3 %, correspond probablement au fait qu'une partie du fer doit être à l'état de magnétite, soit environ 10 %. On peut exprimer le soufre sous forme de pentlandite. Enfin on utilise fer, alumine, magnésie pour constituer une antigorite. Le fer et le nickel restants sont exprimés en fer nickelé. On peut donc résumer ainsi la composition minéralogique des paillettes analysées :

Fer nickelé	82,3 %	dont 17,3 de fer
Magnétite	10	
Pentlandite	2,5	
Silicate	5	
	99,8	

Le fer nickelé de Corse a donc sensiblement la composition $FeNi^{3,2}$ très voisine de celle de la joséphinite de l'Oregon ($FeNi^3$) qui a été trouvée dans des galets de serpentine ([2]).

Les fers nickelés terrestres ont été découverts pour la première fois en 1885, dans la Gorge River près Awarua Bay, Nouvelle Zélande ([3]). Ils n'ont été signalés pendant longtemps que dans des alluvions de rivières : dans le Piémont en 1891 ([4]), au Canada dans le torrent de Joséphine Cy et de Jackson Cy ([1]), en Colombie britannique à Fraser River ([5]) et à Pelly River ([6]), puis en Californie ([7]) et dans la rivière Bobrovka en Oural ([8]).

A ces gîtes alluvionnaires, il y a lieu d'ajouter les découvertes récentes faites dans des serpentines en place à Poschiavo en Suisse ([9]) et en Carinthie ([10]), ([11]).

Le massif de Canari est donc particulièrement intéressant, car il représente seulement le troisième gîte, connu en place, de fer nickelé terrestre.

([1]) S. Caillère et S. Hénin, *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, nouvelle série, 6, p. 23-29.
([2]) W. H. Melville, *Amer. J. Sc.*, 43, 1892, p. 509-515.
([3]) W. Shey, *New Zealand Inst. Trans.*, 18, 1885, p. 401.
([4]) A. Sella, *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 171.
([5]) F. G. Wait, *Amer. J. Sc.*, 19, 1905, p. 319.
([6]) R. A. A. Johnston, *Summ. Rep. Geol. Surv. Dpt Mines Canada*, 1910-1911, p. 258.
([7]) G. S. Jameson, *Z. Kust Min.*, 41, 1906, p. 157.
([8]) N. K. Vysotzky, *Mem. Com. Geol. Saint-Pétersbourg*, 63, 1913, p. 106.
([9]) F. de Quervain, *Bull. Suisse, Min. Pétr.*, 16, 1936, p. 404; 25, 1945, p. 305-310.
([10]) P. Ramdohr, *Min. Mag.*, 29, 1950, p. 374-394.
([11]) H. Meixner, *Festschrift zum 70 geburtstag von Prof. F. Angel*, 1956, p. 95-106.

GÉOLOGIE. — *Sur la surface d'érosion pontienne de la chaîne de Kyrénia et de la péninsule de Karpas (Chypre).* Note de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Charles Jacob.

L'île de Chypre peut se diviser du point de vue structural et morphologique en deux parties que sépare une ligne jalonnée par les rivières Serakhis, Ovgos et Pedieos [1] : la chaîne de Kyrénia au Nord, le massif du Troodos au Sud.

La chaîne de Kyrénia et la péninsule de Karpas qui la prolonge en direction de l'Est-Nord-Est mesure 160 km de longueur environ du Cap Kormakiti au Cap Andréas. La chaîne de Kyrénia est constituée par un noyau calcaire jurassique (*Hilarion Formation*), flanqué de couches de Flysch (*Kythrea Formation*) qui s'étalent largement au Nord et surtout au Sud. Des assises pliocènes succèdent au Flysch sur la périphérie de celui-ci [2]. La péninsule de Karpas met en œuvre le même matériel, à l'exclusion des calcaires.

Bien que les formes structurales soient loin d'être absentes dans cette région, il est possible d'y déceler les restes d'une surface d'érosion d'âge pontien qui a été le point de départ de l'évolution morphologique ayant abouti au relief actuel.

1. *Le piémont méridional de la chaîne de Kyrénia* correspond à la partie Nord de la plaine de la Mésaorée. Il est occupé par de nombreux anticlinaux de Flysch, serrés les uns contre les autres. La surface topographique ne révèle cependant aucun relief qui soit en conformité avec cette structure plissée qu'elle recoupe de manière uniforme. Un doute subsiste cependant sur la nature de cet aplanissement, car de nombreuses terrasses de piémont sont observables dans la Mésaorée. Ce doute est levé par les observations qu'on peut faire aux deux extrémités de la plaine : les plis arasés du Flysch y sont fossilisés par les couches transgressives du Pliocène; les terrasses de piémont ont été évidées au-dessous de la surface qui sépare le Flysch et le Pliocène. L'existence d'une pénéplaine pontienne est donc certaine.

2. *Le piémont septentrional* montre, lui aussi, des restes certains d'une surface d'érosion. Dans la région de Klépini-Trapeza, de petits plateaux parfaitement plans [3] et sub-horizontaux sont établis sur le Flysch dont le pendage est pourtant de 30 ou 40°. La surface d'érosion qu'ils représentent plonge brusquement au Nord où elle est fossilisée le long de la mer par du Pliocène. Ici encore, l'ancienne pénéplaine est pontienne. Plus à l'Est, cette pénéplaine a été reprise par des terrasses de piémont semblables à celles de la Mésaorée et situées en contrebas de l'ancienne surface d'érosion.

3. *La péninsule de Karpas* coïncide avec un bombement très allongé du Flysch dans lequel l'érosion a creusé de grandes combes et des gorges. La topographie primitive qui enveloppait ce bombement est cependant loin d'avoir disparu partout. Or, elle ne correspond pas aux déformations des couches du Flysch qui plongent uniformément vers le Nord-Nord-Est. C'est une surface d'érosion reployée lors de la dernière période orogénique. La présence des dépôts pliocènes sur ses bordures permet ici aussi de la dater du Pontien.

4. *Conclusions.* — A. Les deux piémonts de la chaîne de Kyrénia et la péninsule de Karpas montrent que ces régions ont été réduites au Pontien à l'état de pénéplaine. Lors de la transgression qui a suivi, cette surface d'érosion a été fossilisée, au moins sur sa périphérie, par des dépôts pliocènes.

B. La structure actuelle résulte donc des mouvements qui ont amené la régression de la mer pliocène et qui ont ressuscité le relief. Les déformations ainsi produites se sont faites selon de grands rayons de courbure (à la différence de celles qui avaient précédé la pénéplanation pontienne). Dans la péninsule de Karpas, la largeur du bombement anticlinal mesure 11 km pour 350 à 400 m d'altitude. Dans la chaîne de Kyrénia, la déformation atteint une vingtaine de kilomètres de large; la pénéplaine descend d'abord lentement de part et d'autre du noyau calcaire, puis plonge brusquement aux approches de la mer ou de la ligne Syrakhis-Ovgos-Pedieos.

C. La présence du noyau de la chaîne de Kyrénia au milieu de cette pénéplaine déformée, qu'il domine de plusieurs centaines de mètres, soulève une difficulté. Il n'est pas vraisemblable, étant données son étroitesse et la jeunesse de ses formes, d'y voir un relief résiduel de la pénéplaine pré-pontienne. Il semble que le phénomène soit plutôt explicable par la dysharmonie des déformations de la fin du Pliocène : tandis que le Flysch très plastique se plissait selon un grand rayon de courbure, les calcaires sous-jacents donnaient un anticlinal aigu qui a crevé son manteau gréso-sableux et s'est élevé au-dessus de lui; ils sont « en avance tectonique » sur le Flysch, ce qui les a amenés aussi à dominer ceux-ci topographiquement [4].

D. Bien qu'il soit encore trop tôt pour se prononcer de manière affirmative, il est probable que la partie méridionale de Chypre a connu une évolution similaire. C'est presque certainement à la pénéplanation pontienne qu'il faut attribuer les belles surfaces gauchies (Khionitsa, Limassol Forest) ou les reliefs très mûrs qui couronnent le Troodos.

E. L'histoire structurale et morphologique de Chypre se révèle ainsi étonnamment pareille à celle du Liban, de la Syrie et de la Palestine [5].

(1) E. DE VAUMAS, *Les grandes régions morphologiques de Chypre* (à paraître dans l'*Annual Report of geological Survey*, 1958, Nicosie).

(2) Toutes les données stratigraphiques sont empruntées à : F. R. S. HENSON, R. V. BROWNE et J. MC GINTY, *The Quart. J. geol. Soc. London*, 110, 1949, p. 1-41, ainsi qu'aux *Annual Reports of geological Survey of Cyprus*.

(3) D'où le nom de Trapeza donné au village situé sur l'un d'entre eux.

(4) Des phénomènes semblables s'observent au Liban. *Cf.* E. DE VAUMAS, *Le Liban. Étude de géographie physique*, Paris, 1954, p. 30-34.

(5) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 257 et 325; 242, 1956, p. 1632; 244, 1957, p. 2946 et 3072.

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie des lœss wurmiens en Provence.*
Note (*) de M. **EUGÈNE BONIFAY**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence de lœss d'âge würmien a été reconnue dans la basse vallée de la Durance par F. Bourdier, puis par moi-même, dans la région de Marseille et sur le littoral de la Provence. Malheureusement, jusqu'à présent l'absence de bonnes coupes ne permettait pas d'établir une stratigraphie certaine dans ces sédiments. L'exécution de grands travaux d'aménagement en basse Durance et dans la région de Marseille vient combler cette lacune. J'ai pu récemment étudier les coupes du canal d'amenée de l'usine E. D. F. de Jouques (Bouches-du-Rhône), qui longe la rive gauche de la Durance sur 7 km, entre Cadarache et le Pont de Mirabeau, et celles de l'autoroute Est de Marseille dans la région d'Aubagne (Bouches-du-Rhône). Ces coupes m'ont donné la possibilité de faire une étude stratigraphique très complète dans les lœss würmiens. Ceux-ci se subdivisent en quatre séries séparées par des paléo-sols. Les faciès des niveaux équivalents sont constants dans les différentes coupes étudiées. J'appellerai chacune de ces séries « Lœss récent I, II, III et IV », et je préciserai plus loin la valeur chronologique de cette succession.

1. *Le lœss récent I.* — Il est très bien représenté sur de nombreuses coupes, toujours associé au sol rouge interglaciaire du Riss-Würm sur lequel il repose. Bien que sa partie inférieure soit quelquefois caillouteuse, il ne possède que localement un vrai cailloutis de base, sur des versants à pente forte. Dans la région de Marseille, il est peu développé, présent sous forme de lentilles résiduelles peu épaisses (1 m). Dans la vallée de la Durance, par contre, sa puissance peut atteindre 5 ou 6 m, et il est visible en de nombreux endroits. Le lœss récent I comprend deux niveaux superposés :

— à la base se trouve un limon rouge qui est un vrai lœss en partie décalcifié; cette décalcification paraît contemporaine du dépôt; la structure du sédiment est encore celle d'un lœss, avec des poupées calcaires et de nombreuses traces de petites racines;

— au-dessus le lœss est de couleur jaune orangée; il est séparé du précédent par une zone un peu plus rubéfiée, et quelquefois par un petit cailloutis.

La partie supérieure du lœss récent I porte un sol d'altération. Ce sol rouge de l'interstade Würm I-II est relativement peu évolué (le limon n'est pas entièrement décalcifié) et en général peu épais (0,30 à 0,40 m), en dehors des zones d'accumulation par colluvionnement. Mais c'est tout de même une coupure majeure, très importante, dans les formations du Würm; on retrouve ce sol rouge, en Provence, dans les éboulis, les dunes fossiles littorales, et les remplissages des grottes.

2. *Le lœss récent II.* — Entre l'altération du lœss récent I (sol du Würm I-II) et le dépôt du lœss récent II, se place une phase de ravinement importante qui fait souvent disparaître les dépôts du début du Würm en totalité ou en partie. Ce ravinement est suivi de la formation d'un cailloutis de base du lœss II, qui dans la vallée de la Durance atteint ou dépasse 1 m de puissance.

Le lœss récent II a un faciès normal de lœss würmien : de couleur encore légèrement orangée à la base, il passe à un limon jaune ou beige, beaucoup plus sableux dans la vallée de la Durance que dans la région de Marseille. (Ce dernier caractère est général et se retrouve dans les deux lœss suivants). Sa puissance est de 2 à 3 m. Il porte à son sommet un sol brun, quelquefois rougeâtre, très riche en traces de petites racines, dont l'épaisseur varie de 0,30 à 1 m.

3. *Le lœss récent III.* — Il débute également par un cailloutis de base épais de 1 à 1,50 m. Il a un faciès normal de lœss récent, de couleur beige ou grisâtre, assez sableux. Sa puissance est quelquefois un peu plus grande que celle du lœss précédent. Sur une coupe de plusieurs centaines de mètres de longueur, à 2 km en amont de Saint-Paul-lez-Durance, il était coupé aux deux tiers de sa hauteur par un petit sol brun surmonté par un cailloutis.

Le lœss récent III porte à son sommet un sol brun analogue à celui du lœss II.

4. *Le lœss récent IV.* — Il est bien représenté, en relation stratigraphique avec les autres lœss récents, sur deux coupes importantes : dans la tranchée de l'autoroute d'Aubagne, et dans la grande coupe à 2 km en amont de Saint-Paul-lez-Durance.

Ce lœss débute par un cailloutis de solifluxion qui ravine un peu le lœss III. La puissance du cailloutis est de 1 à 1,50 m, celle du lœss est de 2 m environ. Dans la vallée de la Durance, le lœss IV est séparé du lœss colluvié sus-jacent par un cailloutis discontinu, tandis qu'on peut voir exceptionnellement, à Aubagne, un lehm post-glaciaire décalcifié surmonter les lœss récents. Ce lehm post-glaciaire, épais de 1 m environ,

est de couleur rougeâtre. Dans la vallée de la Durance, la colluvion post-glaciaire est très développée et peut atteindre plusieurs mètres d'épaisseur (5 à 6 m par endroits).

La présence de ce lœss récent IV est assez surprenante dans nos régions. Il existerait, d'après F. Bordes [1], en Europe Centrale, tandis qu'il manque complètement dans le Nord de la France, et daterait de l'extrême fin du Würm. La stratigraphie des trois premiers lœss würmiens, par contre, présente des analogies étonnantes avec celle établie par F. Bordes pour les lœss du bassin parisien [2].

Bien qu'une corrélation étroite, à si longue distance, ne puisse être établie avec une certitude absolue, il apparaît que les grandes divisions des lœss würmiens traduisent l'existence de grandes coupures climatiques, correspondant très vraisemblablement aux divers stades du Würm : c'est ce que j'ai voulu exprimer en employant, pour les lœss de Provence, la nomenclature utilisée pour les lœss du bassin parisien. Mais ceci n'implique pas un synchronisme rigoureux, dans un même stade glaciaire, pour le dépôt du lœss dans ces deux régions.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) K. Valoch et F. Bordes, *L'Anthropologie*, 61, nos 3-4, 1957, p. 279-288.

(2) F. Bordes, *Archives de l'Institut de Paléontologie Humaine*, Mémoire 26, Paris, 1954, 472 pages.

(*Institut de Paléontologie Humaine, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *La stratigraphie du Jurassique supérieur dans la chaîne anticlinale Faucille-Grand Crêt d'Eau.* Note de M. **Raymond Enay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La stratigraphie des assises jurassiques supérieures du Jura méridional reste imprécise. Ceci s'explique par la rareté des céphalopodes récoltés, comme aussi par le grand développement des formations coralliennes, encore insuffisamment connues.

Cependant Bourgeat [(1), p. 80, 88], puis H. Schardt [(2), p. 14], ont signalé la fréquence relative des ammonites dans le Malm de la Haute-chaîne. P. Butticaz [3] a tenté d'établir une biostratigraphie précise du « Séquanien » du Reculet, mais à de nombreuses erreurs de déterminations s'ajoutent de fâcheux mélanges d'horizons.

La succession que j'ai établie est la suivante :

1. Argovien-Rauracien. — La pauvreté en fossiles de ce premier ensemble n'a pas permis de distinguer toutes les zones classiques.

a. Calcaire et marne grumeleux à spongiaires et ammonites, constituant un excellent niveau repère déjà reconnu par les anciens auteurs.

La faune très riche a été étudiée par W. Lee [4], puis J. Rondchazé [5]. J'ai recueilli : *Ochetoceras canaliculatum* V. Buch, *Aspidoceras* cf. *ægir* Op., nombreux *Perisphinctes* sp. C'est le niveau de Birmensdorf ou zone à *Gregoryceras transversarium*.

b. Marnes grises, feuilletées et calcaires crème ou bleus, souvent bicolores, à débit parallélépipédique, en petits bancs, séparés par des délits marneux. La faune des couches terminales : *Taramelliceras* cf. *costatum* Qu., *Orthosphinctes* sp. indique la présence de la zone à *Epipeltoceras bimammatum* (Rauracien inférieur).

c. Calcaire miel à taches rousses, à grain fin, dur, en gros bancs diaclasés, séparés par de rares lits marneux. La faune comprend des formes peu nombreuses : *Taramelliceras* gr. *tenuinodosum* Weg., *Idoceras planula gigas* Qu., caractéristiques de la zone à *Idoceras planula* de Souabe-Franconie qui, pour moi, correspond au Rauracien supérieur.

2. Séquanien. — Il comprend deux séries bien distinctes.

a. Zone à Sutneria platynota. — Calcaire à grain fin, gris ou bleu, souvent bicolore, en bancs minces alternant avec des lits de marnes feuilletées, puis calcaire jaune clair, à taches rousses, en bancs plus épais, à lits marneux rares. Les ammonites sont fréquentes à plusieurs niveaux : *Amœboceras lineatum* Qu., *Aspidoceras diastrophum* Font., *A. altenense* d'Orb., *Sutneria platynota* Rein., *Orthosphinctes* cf. *wemodingensis* Weg., *Pomerania* sp. (*A. lictor* Qu.), *Perisphinctes* cf. *breviceps* Qu., *Ataxioceras* aff. *planulatus nodosus* Qu., *A.* gr. *crassocostatum* Weg. C'est la faune classique de la zone à *Sutneria platynota* du Sud-Ouest de l'Allemagne, comme aussi de Crussol. Certains bancs, par l'abondance des ammonites, évoquent la « brèche à ammonites » (Ammonitenbreccie) de la limite β/γ.

b. Zone à Ataxioceras lothari. — Calcaire gris à taches rosées et marnes grises alternant. Les fossiles sont plus rares et de conservation médiocre : *Nebrodites* sp., *Aspidoceras altenense* d'Orb., *Ataxioceras planulatum parabolis* Qu., *A.* gr. *didymum-zonulatum* Schneid. Ce niveau correspond aux « Ataxioceras Mergel » des auteurs allemands ou zone à *Ataxioceras lothari* (Séquanien supérieur).

3. Kimméridgien. — Le faciès vaseux à céphalopodes continue pendant le Kimméridgien avec des faunes variées et caractéristiques.

a. Kimméridgien inférieur (zone à *Streblites tenuilobatus*). — Calcaires gris clair ou blancs, à grain fin ou grenus, diaclasés, parfois en plaquettes, avec intercalations de calcaires marneux gris. *Streblites tenuilobatus* Op. et *Creniceras dentatum* Rein. se rencontrent sur toute la hauteur; la faune associée permet de reconnaître trois divisions.

A la base : *Taramelliceras strombecki* Op. et nombreux *Ataxioceras*, parmi lesquels domine le groupe de *A. effrenatum* Font. (1879, *pl.* X, *fig.* 6).

Dans les calcaires marneux, à débit amygdaloïde, de la partie moyenne abondent les formes voisines de *Perisphinctes crussoliensis* Font. et *P. divisum* Qu., avec *Ochetoceras palyssianum* Font., *Prorasenia stephanoides* Op. La faune et la lithologie rappellent incontestablement Crussol et le Sud-Ouest de l'Allemagne (« Crussoliensis Mergel »).

Au sommet : *St. levipictus* Font., *Perisphinctes* sp. (= *contiguus* Butt. et espèces nouvelles), *Progeronia ribeiroi* Chof.

b. Kimméridgien supérieur. — Les faciès marneux de cet étage ont été souvent considérés comme de l'Argovien (Combe du Reculet), ce qui souligne bien le peu de valeur de la lithologie dans la région étudiée.

— Zone à *Aulacostephanus pseudomutabilis.* — Elle débute par un niveau repère constitué d'un banc de calcaire jaune orangé, dur, avec nodules grumeleux violacés (spongaires). Les fossiles de grandes dimensions sont rares, brisés et roulés; les formes plus petites sont, par contre, bien conservées : *C. dentatum* Rein., *Glochiceras crenosum* Qu., *Aulacostephanus* sp., *Sutneria cyclodorsata* Mœsch. Ce banc est l'équivalent des « calcaires à *S. cyclodorsata* » de l'Ile Crémieu ([6]), qui marquent également la limite inférieure de la zone. L'association de *C. dentatum* Rein. et des premiers *Aulacostephanus* est connue du même niveau à Crussol et en Allemagne, à la base du Malm δ (sous-zone à *Aulacost. desmonotus*).

Au-dessus, calcaires marneux gris avec l'association faunique des « calcaires à *Aspidoceras* » de l'Ile Crémieu ([6]) : *Progeronia pseudolictor* Chof., *P. ernesti* Qu. non Lor., *Perisphinctes* sp. aff. *riedensis* Schneid, *Subdichotomoceras* sp., *Aspidoceras bispinosum* Qu., *A. acanthicum* Op. et *Taramelliceras compsum* Op.

Au sommet, calcaires marneux gris ou violacés avec : *Aulacostephanus crassicosta* Dur., *Progeronia* sp., *Aspidoceras lallierianum* d'Orb., *Arcomya* sp., *Pterocera* sp.

— *Kimméridgien terminal* (= Séquanien supérieur de Schardt-Butticaz). — Calcaire jaune crème, délité à la base, compact, rognoneux, veiné de calcite dans la partie supérieure : *Progeronia* sp., *Cercomya* sp.

Dolomie grenue, grise, s'altérant facilement en un sable dolomitique et marquée dans la morphologie par un replat. A ce niveau j'ai recueilli quelques échantillons de *Exogyra virgula* Defr.

4. Portlandien. — Cet étage comprend les premières assises coralliennes de la Haute-chaîne. En fait, les polypiers y sont toujours peu abondants; il s'agit le plus souvent de faciès subcoralliens : calcaires crayeux, blancs, bréchiques ou noduleux (Reculet), calcaires oolithiques, à débris plus ou moins grossiers (La Faucille).

La succession stratigraphique du Jurassique supérieur de la Haute-chaîne jurassique est en tous points comparable à celle de l'Ile Crémieu, que j'ai décrite récemment ([6]); mais les faciès uniformes, plus marneux, l'absence

d'intercalations néritiques indiquent un type de sédimentation plus profonde pour lequel l'appellation de « *faciès marneux à* céphalopodes » de A. Bourgeat [(1), p. 90] convient parfaitement.

Les faunes nombreuses, recueillies en place, ont permis de retrouver les zones des localités classiques de Crussol et de Souabe-Franconie, et aussi de dater de façon plus précise les premières manifestations coralliennes de la Haute-chaîne.

Pour A. Bourgeat [(1), p. 81], H. Schardt [(2), p. 14] et P. Butticaz (3) les formations à polypiers du Reculet et de la Faucille étaient d'âge kimméridgien. Les nouvelles précisions stratigraphiques maintenant acquises permettent d'affirmer que, débutant peut-être dans le Kimméridgien tout à fait terminal, elles se développent surtout dans le Portlandien.

(1) A. Bourgeat, *Thèse*, Lille, 1887.
(2) H. Schardt, *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 27, 1891, p. 69.
(3) P. Butticaz, *Mém. Soc. Pal. Suisse*, 69, 1943, p. 1.
(4) W. Lee, *Mém. Soc. Pal. Suisse*, 32, 1905, p. 1.
(5) J. Rondchazé, *Thèse*, Université, Genève, 1917.
(6) R. Enay, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2164.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les homologies des vomers et du parasphénoïde chez les Reptiles et les Mammifères.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lehman**, présentée par M. Jean Piveteau.

Une nouvelle théorie concernant les homologies de ces os, fondée sur la nature complexe du parasphénoïde telle qu'elle a été établie chez les Crossoptérygiens, est proposée dans cette Note.

Deux théories absolument opposées ont été formulées concernant les homologies des vomers et du parasphénoïde chez les Reptiles et chez les Mammifères. Selon la première, développée d'abord par Sutton (1) et par Smets (2), puis défendue par Broom (3) et de Beer (4), les vomers des Reptiles plus antérieurs que le vomer des Mammifères ne lui seraient pas homologues et représenteraient des prévomers; l'homologue du parasphénoïde des Reptiles serait le vomer des Mammifères. Les prévomers des Reptiles deviendraient chez les Mammifères les processus palatins des prémaxillaires.

Selon la seconde théorie, proposée par Parrington et Westoll (5), le parasphénoïde des Reptiles disparaîtrait purement et simplement chez les Mammifères sauf dans quelques cas exceptionnels où il subsiste sous forme d'une petite lame osseuse médiane sous le basisphénoïde; le vomer

des Mammifères serait par suite bien homologue aux vomers des Reptiles. Il est clair que la première théorie suppose une modification profonde des rapports anatomiques des os du palais lors du passage des Therapsida aux Mammifères, modification qui est contraire aux observations des paléontologues (*cf.* le schéma de la figure 1 de l'article de Parrington et Westoll).

Ces théories apparaissent toutes deux incompatibles avec les analyses récentes de Jarvik ([6]) concernant les os du palais des Crossoptérygiens Rhipidistiens (*Eusthenopteron*). Cherchant à établir des homologies entre un os entier et un autre os entier, elles négligent toutes deux le fait fondamental que le parasphénoïde est un os composé. Selon Jarvik le parasphénoïde des Poissons, quand il s'étend jusqu'à la fente oticale ventrale (comme c'est le cas chez les Palæonisciformes) peut être considéré comme résultant de la fusion de plusieurs éléments osseux dermiques : plaque impaire antérieure médiane sous-endocranienne, plaques branchiales ascendantes et horizontales des infrapharyngiaux de l'arc mandibulaire et de l'arc hyoïdien. plaques dentées postérieures sous-endocraniennes. Quant aux vomers d'*Eusthenopteron*, ils représenteraient, d'après Jarvik, des plaques dentées branchiales des infrapharyngiaux de l'arc prémandibulaire.

D'après cette analyse, il semble que dans certains cas les vomers des Reptiles occupent une position très antérieure et doivent correspondre aux vomers d'*Eusthenopteron* (cas du Cotylosaure *Captorhinus* par exemple). Par suite du développement des choanes, de tels vomers sont d'ailleurs en général repoussés l'un vers l'autre. Dans de tels exemples on aurait affaire à des prévomers.

Mais chez d'autres Mammifères et chez des *Therapsida*, le vomer d'ailleurs impair est beaucoup plus postérieur; ce vomer correspondrait à des plaques branchiales fusionnées d'arcs viscéraux plus postérieurs que l'arc prémandibulaire et, suivant la longueur de ce vomer, on peut admettre qu'il devait intéresser un plus ou moins grand nombre d'arcs branchiaux. Cette conception a le mérite d'expliquer, contrairement à celle de Sutton et Smets, que le vomer des Mammifères se forme au cours du développement à partir de deux ébauches symétriques. Le vomer des Mammifères correspondrait donc à une partie du parasphénoïde des Poissons, à l'avant du parasphénoïde des Captorhinomorphes et au vomer situé très postérieurement de certains Therapsida (exemple : *Ericiolacerta, Diademodon*). Enfin le parasphénoïde des Reptiles disparaîtrait bien en général chez les Mammifères mais susbsisterait parfois sous forme de la plaque impaire médiane située sous le basisphénoïde et signalée par Parrington et Westoll.

La présente hypothèse tend donc à substituer à des théories admettant des homologies rigoureuses entre certains os du plafond buccal des Amniotes

une conception plus analytique et moins rigide. On peut lui objecter qu'elle implique la non homologie de tous les vomers des Reptiles. Cependant ils seraient toujours grossièrement au moins sérialement homologues.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
(1) *Proc. Zool. Soc.*, Londres, 1884, p. 566-576.
(2) *Ann. Soc. Sc.*, Bruxelles, 9 (2), 1885, p. 187-204.
(3) *Proc. Linn. Soc. N. S. W.*, 10. 1895, p. 477-485.
(4) *The development of the Vertebrate skull*, Oxford, 1937, p. 433-434.
(5) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, Londres, série B, n° 571, 230, 1940, p. 305-355.
(5) *Kungl. Svenska Vet. Akad. Handl*, 4e série, 5, n° 1, 1954, p. 1-104.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet de certains composés tensioactifs de synthèse sur la croissance d'une Protococcale.* Note (*) de Mme **Jacqueline Wurtz-Arlet**, présentée par M. Roger Heim.

Certaines substances tensioactives de synthèse, toxiques à fortes concentrations pour la Protococcale *Ankistrodesmus convolutus* favorisent à faibles doses la croissance de celle-ci qui paraît en utiliser les produits de dégradation.

L'influence des composés tensioactifs de synthèse sur les organismes inférieurs a fait l'objet de recherches plus particulièrement d'ordre bactériologiques, et leur action sur les algues d'eau douce a été peu étudiée.

Les expériences présentées ici portent sur l'influence de trois produits à trois concentrations différentes (exprimées en milligrammes par litre de matière active) :

1° Dérivé à anion actif : alkylarylsulfonate de soude;

2° Dérivé sans ion actif : éther polyoxyéthylé (octyl-phénol);

3° Dérivé à cation actif : bromure de laurylammonium.

Leur action est étudiée sur la croissance de la Protococcale *Ankistrodesmus convolutus* Corda en souche bactériologiquement pure, cultivée en milieu minéral liquide dans un Phycotron ($t^{0} = 20^{\circ}$, éclairage 12-24 h). La croissance est contrôlée par la méthode photométrique. Les flacons de culture sont conçus de telle manière qu'ils ne sont pas ouverts pendant les 35 jours d'expérience : pour effectuer les mesures, chacun porte une tubulure qui peut prendre place devant le faisceau lumineux ($\lambda = 580$ mμ).

Composé anionique (*fig.* 1). — Le composé anionique pour $k = 1$ mg/l, peu favorable en début de croissance, permet d'obtenir un maximum de croissance plus élevé que le témoin dans le même temps.

Les teneurs de 5 et 10 mg/l ont un effet faiblement toxique pendant la phase ascendante de la croissance du témoin; mais après 20 jours, une action nettement favorisante est mise en évidence par les courbes qui

dépassent largement le maximum atteint par le témoin. On peut conclure que la libération des produits de la dégradation chimique du dérivé anio-

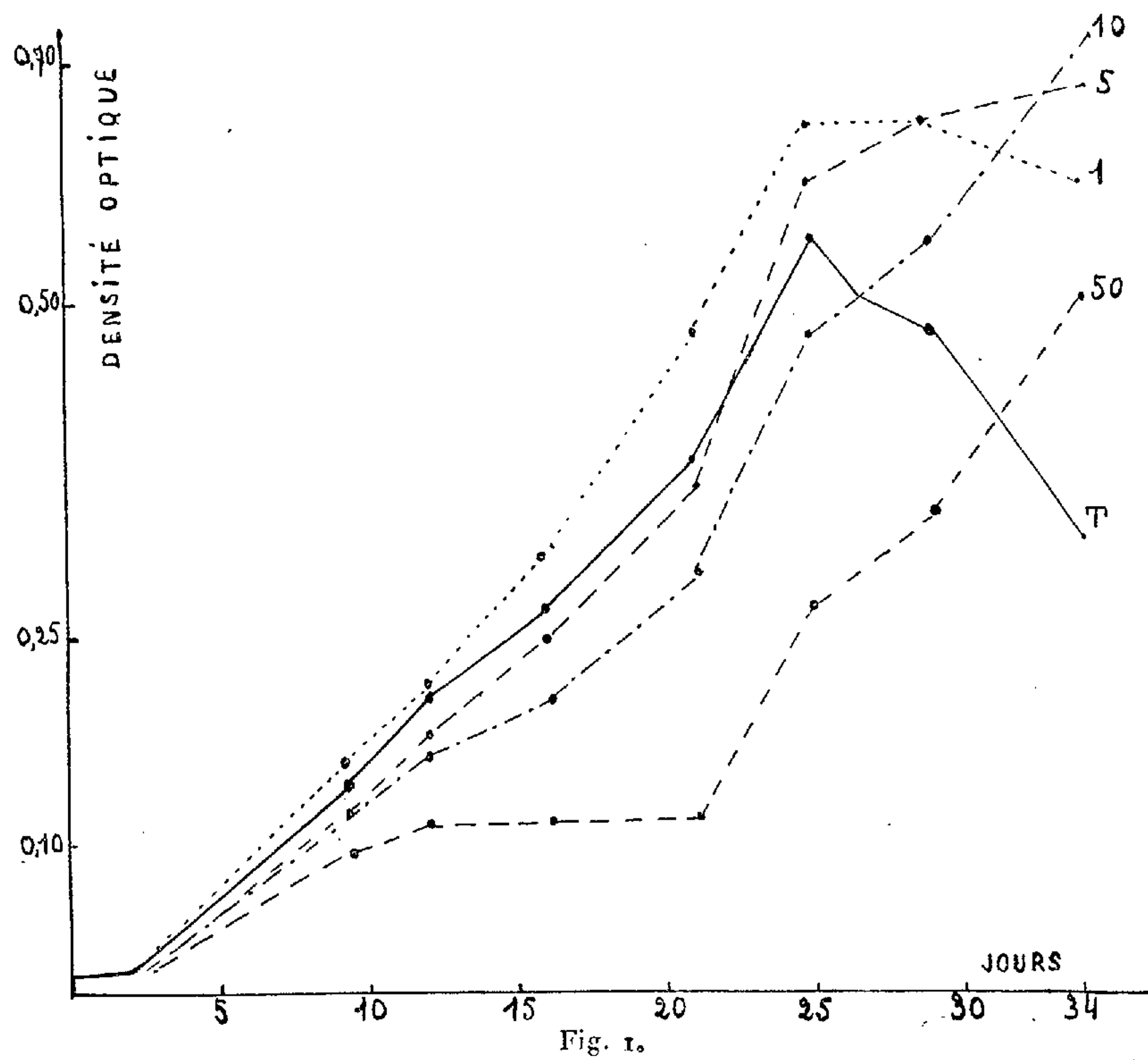


Fig. 1.

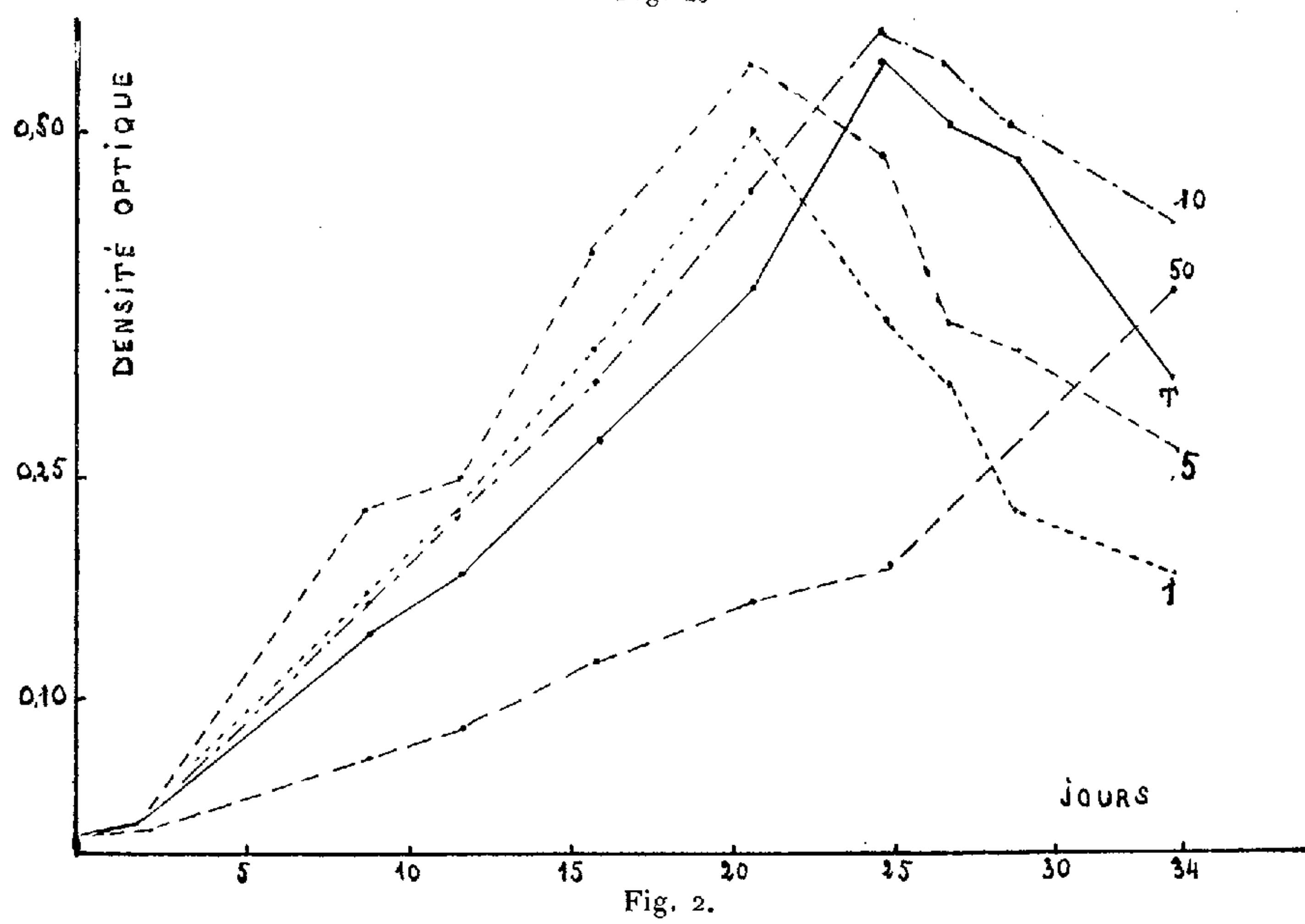


Fig. 2.

nique compense l'effet toxique après 25 jours et améliore le développement de la culture.

La toxicité de la teneur 50 mg/l diminue et se transforme en action favorable après 20 jours, délai qui semble nécessaire à la dégradation du composé anionique dans les conditions d'expérience.

Composé non ionique (*fig.* 2). — Aux concentrations 1, 5 et 10 mg/l, ce corps paraît améliorer la croissance pendant les premiers jours; celle-ci est accélérée et les maximums sont atteints avant que le témoin n'atteigne le sien. Les courbes sont décalées dans le temps. Pour $k = 1$ et 5 mg/l,

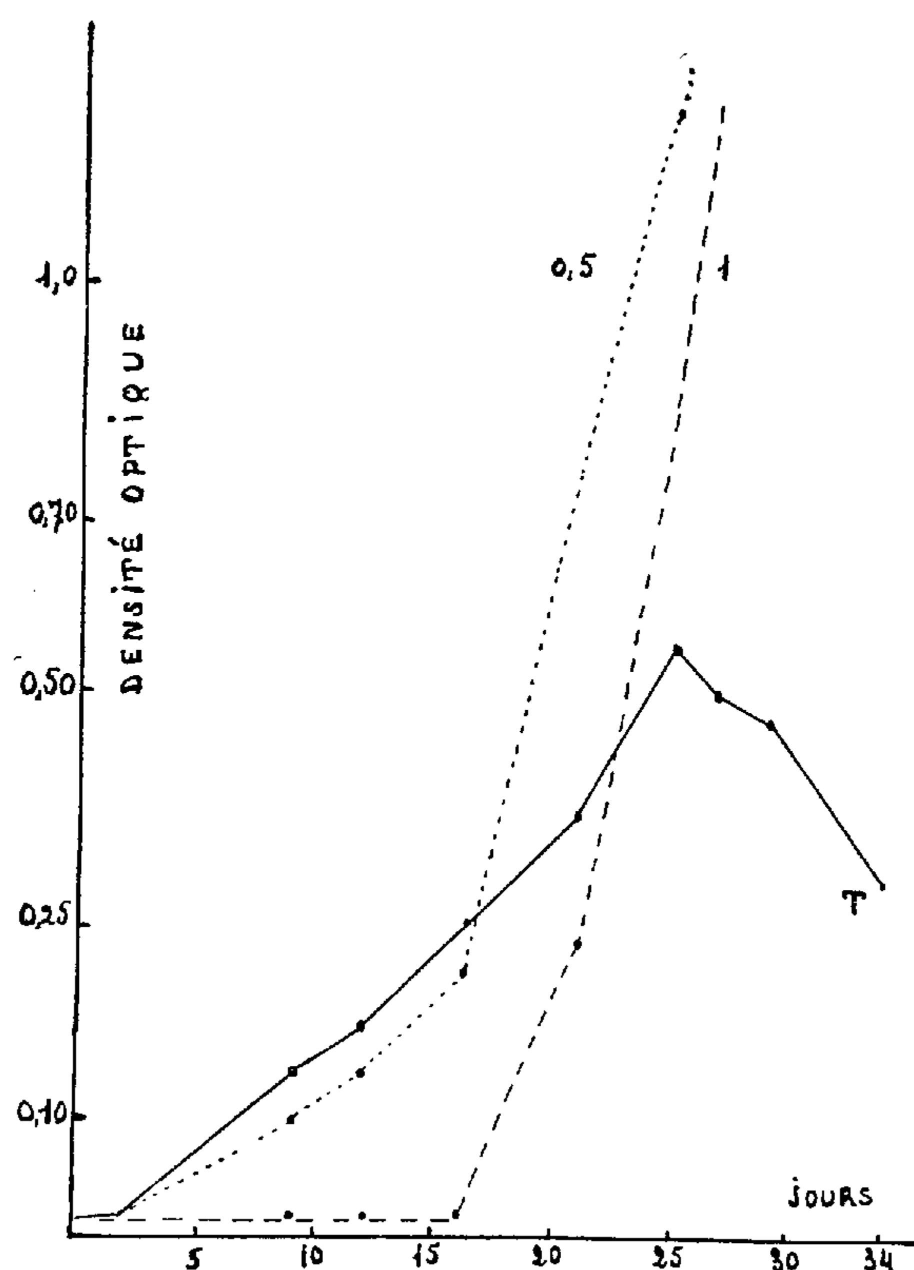


Fig. 3.

tout se passe comme si le ralentissement de la croissance résultant des ectocrines n'était pas complètement compensé; mais pour $k = 10$ mg/l, il n'y aurait pas de ralentissement à la période des ectocrines.

Pour $k = 50$ mg/l, un effet toxique ralentit considérablement le début de la croissance.

Composé cationique (*fig.* 3). — Les composés cationiques, dits sels d'ammonium quaternaire, ont des propriétés bactéricides connues.

Les concentrations égales ou supérieures à 5 mg/l empêchent définitivement le développement de l'*Ankistrodesmus convolutus* en culture.

Les courbes de croissance obtenues pour $k = 0,5$ et 1 mg/l ont une allure remarquable. On constate, pour $k = 0,5$ mg/l, un effet toxique marqué pendant les deux premières semaines, puis un développement

massif de la culture. Pour $k = 1$ mg/l, la toxicité est telle que pendant deux semaines, aucun développement d'algue n'est décelable; puis on assiste à une croissance accélérée, comparable à celle de la culture en présence de $k = 0,5$ mg/l.

On sait que les « ammoniums quaternaires » se décomposent assez facilement en présence de matières organiques; cette dégradation met en liberté des sous-produits azotés qui favorisent la croissance de la Protococcale.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'acide ascorbique dans les bulbes de plantes maintenues à l'obscurité.* Note (*) de M. **Philippe Hagene**, présentée par M. Roger Heim.

Au début de la période de repos, les bulbes de Liliiflores dont l'évolution s'est accomplie entièrement à l'obscurité présentent fréquemment une concentration élevée en acide ascorbique; la présence de celui-ci peut s'expliquer par des phénomènes de migration et, dans certains cas au moins, par la formation de nouvel acide ascorbique dans le bulbe.

Au cours de l'automne, de l'hiver et du printemps 1957-1958, un certain nombre de Liliiflores à bulbe ont été maintenues à l'obscurité, les unes en culture en pot, à la chambre noire, les autres en bulbes nus dans une armoire frigorifique, à + 5° environ.

Parmi les plantes du premier groupe, un certain nombre [Jacinthe à fleurs blanches « l'Innocence », Jacinthe à fleurs bleues « Maréchal Joffre », Tulipe « Brillant star », Glaïeul d'automne (*Gladiolus Colvillei*), Crocus « Walter Scott »] ont accompli une évolution complète (sauf *Gl. Colvillei* qui n'a pas fleuri) en l'absence de lumière, et ont formé de nouveaux tubercules avant de passer une fois de plus à la phase de repos. C'est à ce moment (juin 1958) qu'a été effectué le dosage de l'acide ascorbique.

Dans ces conditions, le bulbe ou l'ensemble des bulbes nouveaux obtenus à partir d'un bulbe primitif unique est toujours de poids beaucoup plus faible que celui-ci et, au moment du dosage, sensiblement plus hydraté. En milligrammes pour 100 g du poids sec, les résultats des dosages d'acide ascorbique sont les suivants :

	Automne 1957. Bulbes primitifs.	Juin 1958. Nouveaux bulbes.
Jacinthe « l'Innocence »	30	48
» « Maréchal Joffre »	28	42
Tulipe « Brillant star »	21	17
Glaïeul de Colville	20	49
Crocus « Walter Scott »	28	67

La concentration est plus forte dans les nouveaux bulbes que dans les bulbes primitifs, sauf dans les bulbes de la Tulipe; un témoin de la même variété, cultivé dans les mêmes conditions, mais à la lumière, présente une concentration encore plus faible, 12, au même moment. Tous les autres dosages prouvent qu'il peut y avoir accumulation d'acide ascorbique dans des bulbes formés en l'absence de lumière.

Il n'est pas nécessaire qu'il y ait allongement de l'axe aérien pour que se produise une telle accumulation d'acide ascorbique dans les bulbes nouveaux. Conservés en armoire frigorifique à + 5° environ, à partir du mois d'octobre, les bulbes d'*Iris tingitana* montraient au mois de juin une altération profonde des parties anciennes, en particulier des tuniques externes, entre lesquelles se trouvaient de petits bulbes en formation. Les nouveaux bulbes formés renferment à ce moment, par rapport au poids sec, une proportion d'acide ascorbique bien plus élevée, non seulement que celle des tuniques anciennes au moment (392 au lieu de 24), mais aussi que celle des bulbes primitifs à l'automne précédent (279). En fin novembre, toute la partie ancienne des bulbes conservés dans l'armoire frigorifique était en pleine décomposition; les nouveaux bulbes formés avaient à peu près triplé de poids, mais leur teneur en acide ascorbique par rapport au poids sec avait fortement diminué (49 au lieu de 392).

Dans les bulbes d'Iris « de Hollande », variété Wedgwood (*I. tingitana* × *I. xiphium*), conservés dans les mêmes conditions d'octobre 1957 à novembre 1958, la teneur en acide ascorbique par rapport au poids sec dans les bulbes nouveaux formés au cours de la conservation était également supérieure à celle des bulbes primitifs au mois d'octobre précédent (103 au lieu de 94).

En se basant sur le poids moyen des bulbes primitifs et sur celui du bulbe ou de l'ensemble des bulbes issus de chacun d'eux, on peut évaluer ainsi qu'il suit, en *valeur absolue* (milligrammes), la teneur en acide ascorbique d'un bulbe de chacune des variétés étudiées :

	Automne 1957. Bulbes primitifs.	Juin 1958. Nouveaux bulbes.
Jacinthe « l'Innocence »	9,32	2,51
» « Maréchal Joffre »	8,42	3,52
Tulipe « Brillant star »	1,90	0,27
Glaïeul de Colville	0,80	0,55
Crocus « Walter Scott »	1,49	1,59
Iris tingitana	17,77	2,49
		Novembre 1958.
Iris tingitana	17,77	1,94
Iris « Wedgwood »	3,84	1,18

Sauf dans le bulbe de *Crocus*, le bulbe, ou l'ensemble des bulbes, provenant d'un même bulbe primitif, renferme moins d'acide ascorbique en valeur absolue que ce dernier.

Sans faire intervenir la formation d'acide ascorbique, il est donc possible d'expliquer les concentrations, mises en évidence, par des phénomènes de migration et d'accumulation en des points particuliers des plantes, dissimulant une perte générale d'acide ascorbique. Une telle conception, cependant, ne paraît pas toujours juste, comme le montre, outre l'exemple du bulbe de *Crocus*, le dosage de l'acide ascorbique dans des bulbes n'ayant montré aucun développement du bourgeon durant le séjour d'un an en armoire frigorifique.

Parmi ces derniers, *Crocus vernus*, variété « Walter Scott », montre des bulbes très appauvris en eau, dont tous les bourgeons paraissent morts et dont la teneur en acide ascorbique est très faible, à peine le septième de la teneur du bulbe au mois d'octobre précédent. Mais des bulbes de Narcisses du groupe *Tazetta*, variété *grandiflora alba*, sont restés parfaitement vivants. Il semble qu'à un premier développement, au début du séjour en armoire frigorifique, ait succédé une période de repos dont témoigne la présence de nombreuses racines courtes desséchées. Cependant, au mois de novembre 1958, ces bulbes présentaient des racines nouvelles, longues de 1 à 2 cm. Ceux-ci paraissaient donc entrés à nouveau dans une période d'activité. A ce moment, leur teneur générale en acide ascorbique, 3,34, était supérieure, *même en valeur absolue*, à celle de ces bulbes au mois d'octobre 1957, 2,93. Il y a donc eu ici accroissement de la teneur et, par conséquent, néoformation de l'acide.

Le bulbe de *Tulipa clusiana* constitue un cas plus remarquable encore. Au mois de juin 1958, les bulbes ayant séjourné depuis le mois de novembre 1957 dans l'armoire frigorifique ne montraient aucun développement. Cependant, par comparaison avec les dosages de novembre 1957 (et avec ceux des bulbes de la récolte 1958, de teneur presque identique), la teneur en acide ascorbique par rapport au poids sec, en juin 1957, était quadruplée (62 au lieu de 16), la teneur en valeur absolue, par bulbe, ayant triplé (0,61 au lieu de 0,19). Ici encore, il y a donc eu apparition d'acide ascorbique.

L'ensemble des faits mis en évidence paraît démontrer dans les plantes à bulbe à végétation discontinue l'existence d'un métabolisme complexe de l'acide ascorbique, métabolisme dont l'origine ne présenterait que des rapports indirects avec la photosynthèse.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des variations de quelques constituants biochimiques cellulaires de disques de feuilles de Tabacs, au cours de leur survie dans des milieux variés.* Note de M. **Léon Hirth** et Mlle **Geneviève Lebeurier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La survie de disques de feuilles de Tabacs, dans des milieux variés, s'accompagne d'une diminution de la teneur de ces disques en protéines et en acide ribonucléique, tandis qu'ils sont le siège d'une synthèse sensible d'acide désoxyribonucléique, synthèse exaltée par la présence de lait de coco dans le milieu de survie.

La mise en survie, dans des milieux convenables, de disques de feuilles, permet l'étude de nombreux problèmes. L'un de nous [1], [2], a utilisé cette technique afin d'aborder des questions liées à la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac. Il nous a paru utile d'étudier les modifications apportées par la mise en survie, dans les teneurs respectives de certains des constituants biochimiques cellulaires des disques de feuilles.

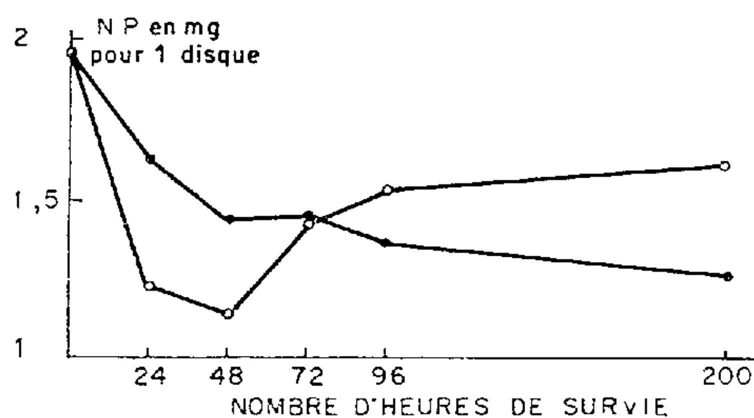


Fig. 1.

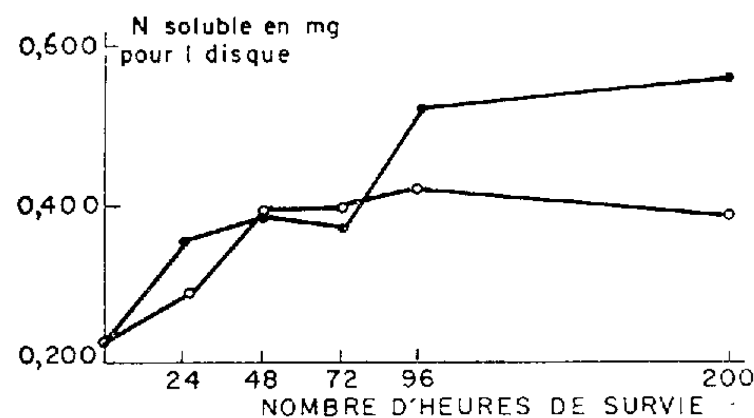


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution de l'N. P., de l'N. S., des A. R. N. et des A. D. N. au cours de la survie, dans l'eau distillée, de disques de feuilles de Tabacs.

○ disques disposés à la lumière;

● disques disposés à l'obscurité.

Matériel et méthodes. — On prélève sur des Tabacs âgés de trois mois (variété P 19 de Bergerac), des feuilles d'âge comparable, et l'on découpe des disques de 45 mm de diamètre, en utilisant un procédé déjà décrit [1]. Les disques sont mis en survie dans des boîtes de Petri contenant 100 ml du milieu choisi, après que certains d'entre eux aient été utilisés pour évaluer, au départ, l'azote protéique (N. P.), l'azote soluble (N. S.), les acides ribonucléiques (A. R. N.) et les acides désoxyribonucléiques (A.D.N.) contenus dans les feuilles. La survie s'effectue, soit à la lumière artificielle, soit à l'obscurité. Les disques sont prélevés à des intervalles de temps indiqués par la figure 1, et le titrage des constituants biochimiques cellulaires est effectué.

Résultats. — Après 200 h de survie dans l'eau distillée le diamètre des disques a augmenté de 5 mm en moyenne, bien que leur poids sec reste

stable. Par ailleurs, la figure 1 rend compte des variations de l'N. P., de l'N. S., des A. R. N. et des A. D. N. au cours de la survie des disques.

On constate : 1° qu'une lyse sensible des protéines et des A. R. N. et une chute peu accentuée des A. D. N. se produisent dans les premiers jours de la survie; ensuite une stabilisation, voire une nouvelle synthèse, se manifeste pour les protéines et les A. R. N.. Les A. D. N. sont dans le même temps, l'objet d'une synthèse relativement importante, qui aboutit à un enrichissement net des disques de feuilles, après 200 h de survie. Analysés statistiquement ces résultats sont significatifs.

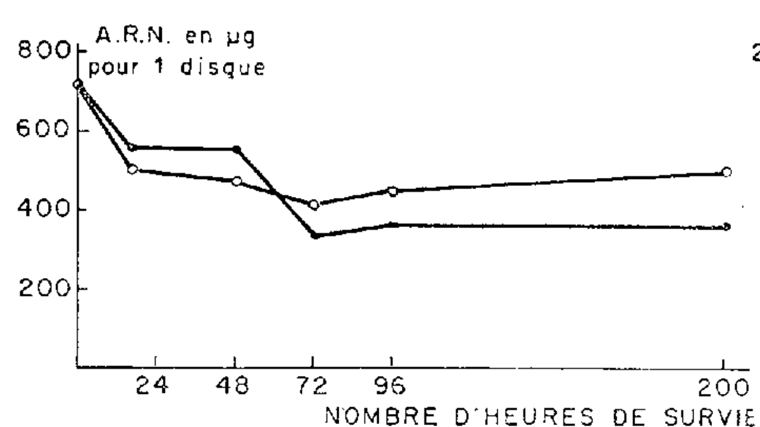


Fig. 3.

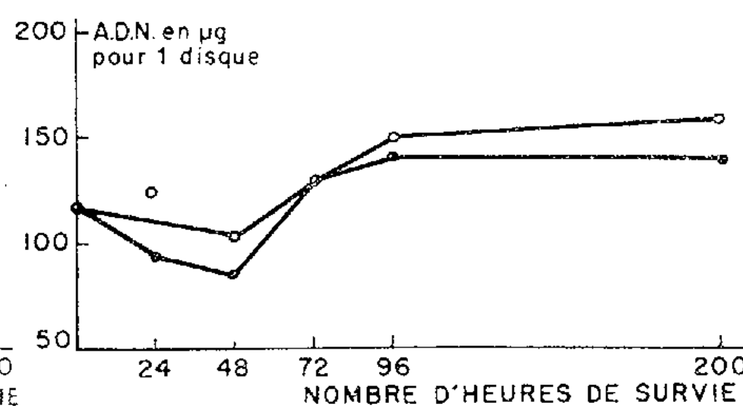


Fig. 4.

2° Des constatations analogues aux précédentes ont été faites quand le milieu de survie contient des sels minéraux.

3° Si les disques de feuilles sont disposés en survie pendant 7 jours, à l'obscurité, dans un milieu de base contenant 20 g de glucose par litre, des sels minéraux (Knop au demi) et additionné ou non de lait de coco à 10 % [on prend les précautions indiquées dans une précédente Note pour éviter les infections (1)], on remarque (tableau I) que le lait de coco provoque une synthèse importante d'A. D. N. sans augmenter sensiblement celle des A. R. N. et des protéines.

TABLEAU I.

Constituants biochimiques exprimés en µg pour un disque (moyenne de 7 mesures).	Traités (milieu de base) + 10 % de lait de coco.	Témoins (milieu de base).
Azote protéique	640	620
» soluble	120	130
A. R. N.	214	185
A. D. N.	132	73

En conclusion. — La mise en survie des disques de feuilles de Tabacs montre :

— qu'il existe une certaine indépendance entre le comportement des protéines et des A. R. N. et celui des A. D. N.;

— que le traumatisme accompagnant le prélèvement libère des métabolites qui peuvent être ainsi disponibles pour d'autres synthèses;

— que les A. D. N. semblent pouvoir être synthétisés indépendamment et sans que des divisions cellulaires puissent être valablement mises en cause;

— que le lait de coco, connu pour activer la croissance des cultures de tissus végétaux, agit sans doute en exaltant spécifiquement la synthèse des A. D. N.

(1) L. Hirth, R. Galzy et P. Slizewicz, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 258.
(2) L. Hirth et J. Stolkowski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 119.
(3) L. Hirth, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1795.

(*Laboratoire de Physiologie végétale et de Mycologie de l'Institut Pasteur.*)

AGRONOMIE. — *Un aspect de la dynamique des matières organiques du sol.* Note de MM. **Stéphane Hénin, Gérard Monnier** et **Lucien Turc**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Essai de définition de l'humus et des matières organiques non humifiées dans le sol. Rappel des résultats obtenus à l'aide d'une méthode approximative de séparation. Présentation d'un schéma mathématique montrant l'allure de l'accumulation, de la transformation, et de la destruction de ces différentes formes de matières organiques.

La définition même de l'humus d'après les plus anciens auteurs en fait un groupe de composés organiques relativement riches en azote et résistants aux actions microbiennes. Diverses tentatives réalisées dans le but de caractériser chimiquement cette famille de composés ont plus ou moins échoué; en effet, les techniques permettant quant à leur principe d'attaquer différentiellement les matières organiques du sol non humifiées et l'humus sont très contingentes si bien que la proportion des deux groupes dépend dans une large mesure du mode opératoire. Devant cette situation, des auteurs comme Waksman ont proposé de supprimer le terme humus ou d'en faire un synonyme de matière organique du sol; il faut entendre par cette dernière expression tous les composés organiques qu'on peut trouver dans le sol à un instant quelconque.

Nous avons proposé une méthode permettant de distinguer dans le sol une matière organique libre et une matière organique liée en effectuant une séparation par densité : la matière organique liée se trouve dans la fraction dense, la libre dans la fraction légère (1). Bien que par cette méthode on n'effectue pas non plus une séparation très nette entre deux groupes de composés nous avons constaté que si l'on établissait la corrélation entre le rapport C/N global du sol et le rapport du carbone de la fraction légère au carbone total, la droite de régression coupait l'ordonnée pour une valeur de C/N voisine de 10. En dépit de son imprécision la

méthode permet donc statistiquement de séparer la matière organique libre à C/N élevé, de la matière organique liée à C/N voisin de 10 et qui, par ce caractère, correspond assez fidèlement au concept d'humus.

Pour l'étude dynamique de l'évolution de la matière organique des sols nous avions proposé jadis une formule donnant des résultats satisfaisants dans le cas de sols contenant peu de matières organiques libres (2); on est maintenant conduit à proposer deux équations correspondant, l'une à la dynamique de matières organiques fraîches que nous assimilerons à la fraction libre ou légère, l'autre à celle de matières organiques plus stables que nous considérons comme humus; celles-ci, provenant de la transformation des premières, pourront, dans la plupart des cas, être assimilées à la fraction liée ou dense.

Soit A la matière organique labile contenue dans le sol, m l'apport annuel et α un paramètre de destruction englobant la minéralisation d'une partie de la matière organique fraîche par action microbienne et la transformation d'une autre partie en humus. Nous écrivons comme dans la formule antérieure :

$$(\mathrm{I}) \qquad \frac{d\mathrm{A}}{dt} = m - \alpha \mathrm{A}, \qquad \text{d'où} \qquad \mathrm{A} = \left(\mathrm{A}_0 - \frac{m}{\alpha}\right) e^{-\alpha t} + \frac{m}{\alpha},$$

t est le temps; à l'équilibre, t croissant indéfiniment, on obtient $\mathrm{A} = m/\alpha$.

Soit maintenant B la quantité de matière organique stable ou d'humus dans le sol, k le coefficient isohumique, c'est-à-dire la fraction de matière organique fraîche transformée en humus, et β le paramètre de destruction de l'humus par minéralisation. On peut écrire :

$$(\mathrm{II}) \qquad \frac{d\mathrm{B}}{dt} = k\alpha \mathrm{A} - \beta \mathrm{B},$$

d'où, en remplaçant A par sa valeur obtenue en (I) :

$$\mathrm{B} = \left(\mathrm{B}_0 - \frac{km}{\beta}\right) e^{-\beta t} + k\left(\mathrm{A}_0 - \frac{m}{\alpha}\right)\frac{\alpha}{\alpha - \beta}\left(e^{-\beta t} - e^{-\alpha t}\right) + \frac{km}{\beta}$$

à l'équilibre, on obtient $\mathrm{B} = km/\beta$.

Avec les notations utilisées dans les publications citées (2), le coefficient isohumique noté ici k s'écrira k_1, le paramètre noté ici β s'écrira k_2. Ces équations permettent de représenter l'ensemble des cas existant dans le milieu naturel :

Dans les milieux mal aérés, acides, ou au contraire par trop secs, la matière organique s'accumule, le coefficient α étant particulièrement faible. Il en résulte un accroissement du rapport C/N de la matière organique totale du sol. Supposons qu'on change les conditions du milieu par un labour ou par un drainage, les conditions d'évolution changent brus-

quement, α prend une valeur élevée, la teneur en matière organique totale diminue rapidement; une partie est détruite par minéralisation, une autre est transformée en humus, la valeur des coefficients k_1 et α dépendant, en premier lieu, de la teneur en azote et des conditions de milieu. Le coefficient k_2 de destruction de l'humus qui semble se situer entre 1 et 2 % paraît beaucoup plus constant que les valeurs α et k_1 bien que certains auteurs et nous-mêmes ([3]) ayons pu montrer qu'il croissait avec l'activité biologique générale. Quoi qu'il en soit à la suite de la transformation que nous avons envisagée, le rapport C/N baisse, tendant vers des valeurs de l'ordre de 10 caractéristiques semble-t-il de l'humus.

Nous avons procédé à quelques évaluations de α en le considérant comme paramètre d'évolution des matières organiques libres; nous avons constaté que sa valeur, qui est de l'ordre de 1 en sol cultivé (unité de temps : l'année) peut tomber à 1/10 pour des rendzines ou des sols marécageux, et même à des valeurs plus faibles pour des humus bruts et des terres de bruyère (1/30). Cela signifie que la quantité de matière organique libre accumulée à l'équilibre est de l'ordre respectivement de 1 fois, de 10 fois et de 30 fois les apports annuels. On voit donc que les matières organiques libres dont l'évolution est rapide en sol cultivé peuvent avoir une évolution très lente dans certaines conditions. Les matières organiques liées qui proviennent de l'évolution des précédentes ont une vitesse de destruction moins variable, et presque toujours faible; la quantité accumulée à l'équilibre est de l'ordre de 20 fois l'apport annuel de matière fraîche ($k_1/k_2 = 20$), il semble que pour les rendzines cette quantité soit nettement plus élevée que pour les limons cultivés.

Cette méthode de calcul fait évidemment appel à des hypothèses discutables supposant une certaine constance des paramètres dans un milieu donné et l'existence d'une proportionnalité entre les quantités de substances détruites et les stocks du milieu; toutefois, cette même hypothèse appliquée de façon beaucoup moins nuancée au seul cas de l'humus a permis d'établir des ordres de grandeur qui sont actuellement utilisés en pratique pour apprécier le bilan humique ([4]). La seule différence avec les formules actuelles vient de ce que nous considérons une évolution plus progressive de la matière organique apportée au sol qui, dans le cas précédent, était supposée évoluer obligatoirement de façon très rapide; il est donc raisonnable de proposer les formules que nous venons de présenter puisque nous disposons d'une méthode permettant en général d'apprécier la teneur en matière organique fraîche.

A côté des valeurs de prévision et de description que peuvent avoir ces calculs, ils ont l'avantage de permettre une meilleure critique et une meilleure analyse des faits expérimentaux en définissant séparément les diverses caractéristiques de la dynamique des matières organiques du sol.

(1) S. Hénin et L. Turc, *C. R. Ac. Agr.*, 35, 1949, p. 41; L. Turc, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 427.

(2) S. Hénin et M. Dupuis, *An. Agr.*, 1945, p. 19-29.

(3) G. Barbier et R. Guennelon, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 550.

(3) R. Bétrémieux et L. Turc, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2552.

(4) J. Kortleven, *C. R. 5e Congrès International de la Science du Sol*, Léopoldville, 1954, n° 3, p. 160-164.

(*Laboratoire des sols, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE. — *La théorie neuro-humorale de la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire; rôle du stimulus neurogénique lié à l'activité motrice et, en particulier, du stimulus proprioceptif.* Note de MM. **Pierre Dejours, Roland Flandrois, Mlle Yvette Labrousse** et **Mme Jeanne Raynaud**, présentée par M. Léon Binet.

Une théorie récente admet que deux groupes de facteurs, l'un nerveux, l'autre humoral, contrôlent la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire (1).

Les stimulus humoraux sont représentés par des modifications physiques ou chimiques du sang circulant, agissant sur les centres respiratoires, soit directement, soit indirectement par des nerfs afférents provenant des récepteurs baro-sensibles ou chémo-sensibles situés au contact des vaisseaux; dans ce dernier cas, le mécanisme d'action est réflexe.

Les stimulus nerveux ou neurogéniques prennent naissance dans le cerveau, tel le stimulus cortical, ou à la périphérie dans les parties de l'organisme intéressées par les contractions musculaires, tel le stimulus proprioceptif; ces stimulus n'ont pas leur origine dans les propriétés du sang circulant.

Dans l'exercice dynamique prolongé, *sans phénomène d'effort*, la ventilation augmente brusquement; à l'arrêt de l'exercice la ventilation baisse instantanément. Ces phénomènes sont décrits sous les termes d'accrochage et de décrochage ventilatoires et sont nécessairement en relation, étant donné l'instantanéité de leur survenue, avec l'apparition et la disparition d'un stimulus neurogénique, contemporain de l'activité motrice. Par ailleurs, des stimulus lents, sans doute exclusivement de nature humorale, apparaissent un certain temps après le début de l'exercice; ces stimulus humoraux associés aux stimulus neurogéniques déterminent la ventilation du régime constant de l'exercice musculaire. Après l'arrêt de l'exercice et le décrochage ventilatoire, l'hyperventilation restante dépend des seuls stimulus humoraux.

La nature du stimulus neurogénique n'est qu'imparfaitement connue; cependant l'existence d'un stimulus proprioceptif mis en jeu par les phéno-

mènes mécaniques que comporte l'activité motrice, est certaine [2], [3], [4]. Un stimulus proprioceptif peut être produit artificiellement par la mobilisation passive; dès le début du mouvement passif, la ventilation augmente. Mais cette hyperventilation est « inutile » puisque le métabolisme énergétique n'est pas augmenté : une hypocapnie s'installe immédiatement et modère l'hyperventilation initiale. Finalement la ventilation s'établit à une valeur stable, supérieure à la valeur de repos; cette hyperventilation est la résultante d'un stimulus neurogénique et d'un stimulus gaz carbonique relativement faible et s'accompagne transitoirement d'une augmentation du quotient respiratoire.

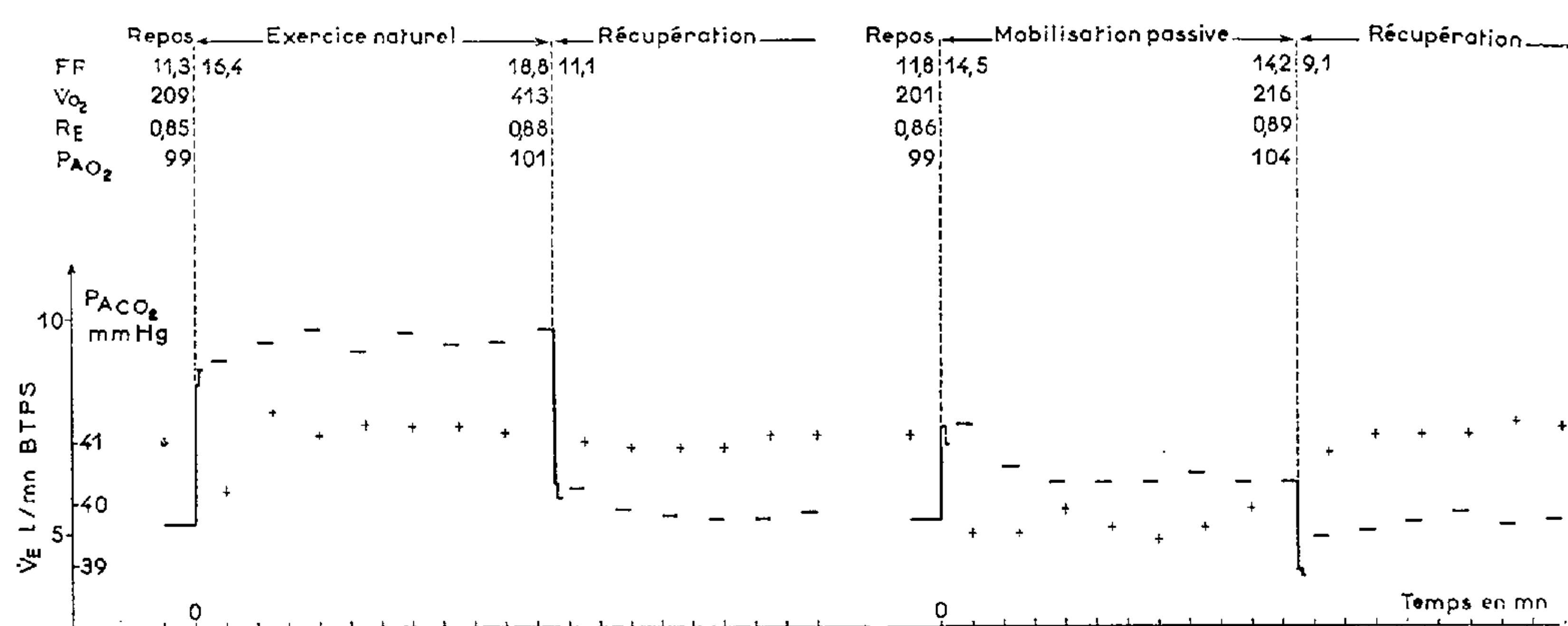


Fig. 1.

Étude de diverses grandeurs respiratoires au cours de l'exercice musculaire actif, sans effort, prolongé, et de la mobilisation passive prolongée (16 expériences sur deux sujets).

Le sujet étant allongé les jambes pendantes au bord d'une table amène alternativement à la fréquence de 60 par minute les jambes de la position verticale à la position horizontale; l'exercice passif, réalisé par un aide, est identique quant à l'amplitude et à la fréquence du mouvement.

$\dot{V}_E$, débit ventilatoire en l/mn BTPS; FR, fréquence respiratoire par minute; R_F, quotient respiratoire calculé à partir de l'air expiré; $\dot{V}_{O_2}$, consommation d'oxygène en ml/mn STPD; P_{AO_2} et P_{ACO_2}, pressions alvéolaires d'oxygène et de gaz carbonique en mm Hg. L'air alvéolaire est obtenu par la methode de Haldane (début de l'expiration). Au début des périodes d'exercice et de récupération la ventilation est mesurée cycle par cycle; les tirets indiquent la ventilation moyenne des 30 s qui précèdentle prélèvement d'air alvéolaire.

Dans le cas de l'exercice naturel, l'hyperventilation revêt un caractère téléologique, puisque les échanges gazeux sont augmentés; l'hypocapnie secondaire n'apparaît pas.

A l'arrêt de l'exercice actif ou passif, le stimulus neurogénique lié à l'activité motrice disparaît et le décrochage ventilatoire survient. Mais si à l'arrêt de l'exercice musculaire actif, la ventilation restante s'établit à un niveau supérieur à celui de repos en rapport avec l'importance des stimulus humoraux qui se sont développés au cours de l'exercice, par contre à l'arrêt de la mobilisation passive l'existence d'une hypocapnie conduit à une ventilation inférieure à celle de repos.

L'ensemble de ces considérations représente une conséquence directe de la théorie neuro-humorale, et les résultats des expériences représentés dans la figure 1 semblent confirmer le bien-fondé de ses principes généraux.

Les résultats obtenus appellent quelques commentaires :

1° L'accrochage ventilatoire de la mobilisation active naturelle est plus élevé que celui de la mobilisation passive ([4]).

2° Ces accrochages ventilatoires ne sont pas modifiés par l'arrêt de la circulation obtenue au moyen de garrots placés à la racine des cuisses. Cette observation prouve bien que les variations ventilatoires observées sont d'origine nerveuse et ne sont pas en rapport avec des modifications concomitantes des pressions du sang, qui auraient pu agir sur la ventilation par l'intermédiaire des baro-récepteurs.

3° Dans ce cas d'exercice volontaire, les mouvements se font « à vide »; les contractions musculaires développent des forces relativement minimes, et le métabolisme est très peu augmenté. Le stimulus neurogénique est important et les stimulus humoraux à peu près inexistants. Dès lors à l'arrêt de l'exercice, il est tout naturel d'observer un retour de la ventilation à une valeur voisine de celle de repos, pratiquement sans période de récupération.

La théorie neuro-humorale de la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire fait intervenir deux groupes de facteurs : les uns neurogéniques, liés à l'activité motrice apparaissent et disparaissent avec elle; les autres, représentés par les variations physiques et chimiques du sang, se développent lentement au cours de l'exercice. Cette théorie neuro-humorale permet de prévoir comment évolueront et divergeront la ventilation et les pressions alvéolaires de l'oxygène et du gaz carbonique au cours de l'exercice naturel, volontaire, prolongé, et au cours de la mobilisation artificielle, passive, prolongée. Le stimulus proprioceptif, mis en jeu par les phénomènes mécaniques que comporte l'activité motrice, représente un stimulus ventilatoire important et contribue dans l'exercice naturel à la régulation de la ventilation.

(1) P. Dejours, Y. Labrousse et A. Teillac, *J. Physiologie*, 48, 1956, p. 484-488.

(2) W. G. Harrison, J. A. Calhoun et T. R. Harrison, *Amer. J. Physiol.*, 100, 1932, p. 68-73.

(3) J. H. Comroe et C. F. Schmidt, *Amer. J. Physiol.*, 138, 1943, p. 536-547.

(4) P. Dejours, A. Teillac, Y. Labrousse et J. Raynaud, *Rev. Franç. Et. Clin. Biol.*, 1, 1956, n° 5, p. 504-517.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'utilisation du rapport de l'iode 131 des hématies sur l'iode 131 du plasma et du rapport de conversion pour l'étude de la fonction thyroïdienne chez les Colombidés.* Note de Mme **Françoise Poivilliers-de la Querière** et M. **François Lachiver**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans le sang des Colombidés, les hématies sont perméables aux iodures et très peu perméables aux hormones thyroïdiennes; il existe une relation linéaire entre le rapport H/P et le rapport de conversion déterminé après précipitation trichloracétique des protéines plasmatiques. Ces deux tests sont donc des critères valables de l'activité thyroïdienne chez les espèces étudiées.

Au cours de l'étude de la fonction thyroïdienne chez les Colombidés, nous avons été amenés à vérifier chez ces Oiseaux la validité de deux tests utilisés couramment chez divers Mammifères pour évaluer la vitesse d'apparition des hormones thyroïdiennes dans le sang : le rapport ^{131}I organique/^{131}I plasmatique total en pour-cent ou rapport de conversion (R. C.) [1] et le rapport ^{131}I des hématies/^{131}I du plasma ou rapport H/P [2], [3]. En particulier, l'érythrocyte nucléé des Colombidés est-il perméable aux iodures et imperméable aux hormones thyroïdiennes comme l'hématie anucléée des Mammifères [4], ou bien se comporte-t-il comme l'hématie nucléée de certains poissons [5] ?

Dans ce but nous avons déterminé simultanément *in vivo* et *in vitro* les rapports H/P et R. C. dans le sang de Pigeons domestiques (*Columba livia*, var. *domestica*) et de Pigeons ramiers (*Columba palumbus*) en présence de ^{131}INa ou de thyroxine marquée, et cherché à établir une relation éventuelle entre les deux tests.

Méthodes. — Le sang est prélevé par ponction de la veine humérale et recueilli sur héparine. Dans les expériences *in vitro*, 10 μl de solution isotonique contenant environ 10^5 impulsions/mn de ^{131}INa sans entraîneur ou de thyroxine marquée [12] sont ajoutés à 1 ml de sang provenant d'Oiseaux normaux ou radiothyroïdectomisés. Le tube, bouché, est incubé à 38° et fréquemment agité. L'étude *in vivo* de la répartition des iodures entre hématies et plasma est effectuée sur des Oiseaux injectés intrapéritonéalement par une dose traceuse de ^{131}INa (8 à 10 μC) et dont le fonctionnement thyroïdien a été bloqué par le perchlorate de sodium ou supprimé par radiothyroïdectomie afin d'éviter l'interférence d'hormones marquées d'origine endogène. Le comportement *in vivo* de la thyroxine est étudié 1 h après injection intraveineuse de cette hormone marquée.

Les échantillons de sang sont centrifugés à 6 000 t/mn pendant 20 mn, puis hématies et plasma sont pesés séparément (après élimination de la couche supérieure des globules) et leur radioactivité mesurée au compteur

à scintillation (cristal creux). L'iode organique plasmatique est séparé de l'iode inorganique par précipitation à l'acide trichloracétique.

Résultats et discussion. — Le tableau donne l'essentiel des résultats obtenus ([13]). L'hématie des Colombidés se révèle très perméable à l'iodure, H/P étant égal en moyenne à 0,55, qu'il soit déterminé, *in vitro* ou *in vivo* chez l'animal normal ou chez l'Oiseau dont le fonctionnement thyroïdien a été perturbé.

Par contre, dans le sang de ce groupe, les hématies sont vraisemblablement très peu perméables aux hormones thyroïdiennes. En effet, *in vitro* comme *in vivo* le rapport H/P mesuré 1 h après adjonction de thyroxine est compris entre 0,09 et 0,11.

Espèce utilisée.	Mode opératoire.	Temps d'incubation ou après injection (h).	Rapport hématie/plasma.	Rapport de conversion (%).
		En présence d'iodure radioactif.		
C. Palumbus (3).....	Normale *in vitro*	0,30	0,57	5,5
C. Livia (3).........	*Id.*	0,30	0,51	2,1
C. Livia (3).........	Thyroïdectomisée *in vitro*	0,30	0,55	1,5
C. Livia (3).........	Perchlorate *in vivo*	2	0,54	2,6
		7	0,59	2,3
		30	0,56	3,7
C. Palumbus (1).....	Thyroïdectomisée *in vivo*	7	0,59	1,1
		96	0,59	6,7
		En présence de thyroxine marquée.		
C. Livia (2).........	Normale *in vitro*	0,30	0,11	86,9
C. Livia (2).........	» *in vivo*	1	0,09	89,5
C. Palumbus (2).....	*Id.*	1	0,11	82,7

Le chiffre ( ) indique le nombre d'Oiseaux utilisés.

Les valeurs du rapport de conversion indiquent, d'une part, que la précipitation trichloracétique réalise une séparation satisfaisante des fractions iodées, organique et inorganique du plasma ([14]), d'autre part qu'il existe une relation entre les valeurs du rapport H/P et C. R. Nous avons vérifié expérimentalement cette relation exprimée par la formule théorique : $k\,(100 - \text{R. C.}) = \text{H/P} \times 100$, *in vitro* en ajoutant à du sang de pigeon des quantités connues de radioiodure et de thyroxine marquée (coefficient de corrélation : 0,966 pour 9 déterminations), puis *in vivo* en fonction du temps après injection de radioiodure (coefficient de corrélation : 0,960 pour 60 déterminations).

Nos données sur la perméabilité des hématies des Colombidés à l'iodure sont en accord avec celles de Tixier-Vidal ([6]) sur d'autres Oiseaux (poussin,

canard) dont les H/P sont compris entre 0,53 et 0,66. Ces perméabilités sont très comparables à celles des érythrocytes de plusieurs Mammifères dont le H/P varie de 0,56 à 0,77 (2), (7), (8), (9), mais supérieures ou égales à celles des hématies des Poissons chez lesquelles Fontaine et Leloup ont mis en évidence de grandes différences spécifiques (5).

La même analogie de comportement des hématies de Colombidés et de Mammifères se retrouve également vis-à-vis de leur imperméabilité relative aux hormones thyroïdiennes. Toutefois les valeurs de H/P que nous indiquons pourraient signifier une certaine pénétration de l'hormone dans les hématies, mais remarquons, d'une part, que les échantillons de thyroxine utilisés contiennent des quantités notables d'iodures, d'autre part qu'une certaine quantité de plasma reste incluse dans les hématies après centrifugation. Les valeurs du rapport H/P corrigées de la fraction d'iodure présente dans le plasma s'abaissent à 0,05 en moyenne. La radioactivité résiduelle des hématies égale à 5 % de celle du plasma provient donc en majeure partie de la fraction plasmatique incluse [évaluée à 5 % chez les Mammifères mais qui peut être supérieure chez certains Oiseaux (10)].

Tixier-Vidal (6), par contre, note une fixation partielle de la thyroxine par les hématies de poussin et de canard (H/P compris entre 0,19 et 0,24 *in vitro* après 1 h d'incubation). Peut-être existe-t-il aussi chez les Oiseaux des différences spécifiques analogues à celles constatées chez les Poissons (11).

Quoi qu'il en soit de ces différences spécifiques éventuelles, le rapport hématies/plasma et le rapport de conversion sont des critères valables de l'activité thyroïdienne chez les Colombidés.

(1) D. E. Clark, R. H. Moe et E. E. Adams, *Surgery*, 26, 1949, p. 331.
(2) R. Courrier, F. Morel, A. Colonge et S. André, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 423.
(3) W. White, *J. Lab. clin. Med.*, 41, 1953, p. 516.
(4) F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Süe, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 325.
(5) M. Fontaine et J. Leloup, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1.
(6) A. Tixier-Vidal, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1665.
(7) R. Courrier, F. Morel et A. Colonge, *Ann. Endocrinol.*, 15, 1954, p. 751.
(8) N. S. Halmi, R. G. Stuelke et M. D. Schnell, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 134.
(9) J. E. Rall, M. H. Power et A. Albert, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 74, 1950, p. 460.
(10) R. H. Gourley, *Amer. J. Physiol.*, 190, 1957, p. 536.
(11) J. Leloup, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 368.
(12) La thyroxine marquée nous a été fournie par le C. E. A. et est employée immédiatement. La pureté du produit est vérifiée par radiochromatographie quantitative en butanol NH_4OH 2 N et en pentanol tertiaire NH_4OH 2 N, solvants permettant une séparation satisfaisante. La répartition est la suivante : iodure, 15 % ; thyroxine, 74 % ; triiodothyronine, 5 % ; non déterminé, 6 %.
(13) Les résultats détaillés seront publiés dans un article sous presse dans *Zeitsch. f. vergl. Physiol.*

(14) Notons toutefois que pour les valeurs élevées de H/P, une fraction non négligeable des iodures, égale en moyenne à 3,6 %, est précipitée avec des protéines plasmatiques (tableau).

(Laboratoire de Physiologie générale du Muséum National d'Histoire naturelle.)

NUTRITION. — *Vitamine* D *et rétention du calcium administré au jeune Rat par voie parentérale.* Note de Mlle **Denise Hugot** et M. **Jean Causeret**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le jeune Rat, le coefficient de rétention du calcium injecté par voie intrapéritonéale, à une dose voisine de 20 mg par jour, dépasse 90 %, même en l'absence de vitamine D. Ces résultats suggèrent que l'accroissement, sous l'action de la vitamine D, de la rétention du calcium administré par voie orale, peut être dû uniquement à une augmentation de l'absorption intestinale du calcium.

L'existence d'une excrétion active de calcium endogène à travers les muqueuses de l'intestin rend difficile l'étude distincte des processus d'absorption intestinale et d'utilisation métabolique du calcium alimentaire.

Pour écarter cette difficulté, on peut songer à éliminer le facteur « absorption intestinale » en introduisant le calcium dans l'organisme par voie parentérale. Cette méthode a été appliquée chez le jeune Rat par Blaizot et de Sacy (1), qui ont conclu à une rétention intégrale du calcium administré en injections intrapéritonéales à la dose de 15 mg par jour et par 100 g de poids, sous forme de gluconate ou de méthylacétylthiosulfate. Cependant, le travail précédent a été réalisé sur des animaux qui recevaient une quantité appréciable de calcium par voie orale, et dont le régime renfermait de la vitamine D. Il était donc intéressant de reprendre l'étude du problème avec un régime de taux calcique très faible, pourvu ou non de vitamine D, en vue d'en tirer éventuellement quelques conclusions relatives au mode d'action de la vitamine D sur le métabolisme du calcium.

Protocole expérimental. — Douze rats mâles de 130 à 150 g reçoivent un régime alimentaire à 0,012 % de calcium, identique à celui utilisé au cours d'une étude antérieure (2). Douze autres rats de même sexe et de même poids reçoivent simultanément le même régime, additionné de 300 U. I. de vitamine D_3 pour 100 g secs. La consommation de nourriture de ces rats est alignée sur celle des sujets privés de vitamine D.

Le troisième jour, chacun des deux groupes précédents est divisé en deux lots. Pendant les dix jours suivants, les sujets d'un lot de chaque groupe reçoivent quotidiennement deux injections intrapéritonéales de 2 ml d'une solution de gluconate de calcium apportant 20 mg de calcium au

total [3]. Dans les mêmes conditions, les témoins appartenant au deuxième lot de chaque groupe reçoivent deux injections d'eau distillée. L'évaluation du bilan calcique, par détermination des ingesta et des excréta, commence 24 h après les premières injections et prend fin 24 h après les dernières : elle porte donc sur une période de dix jours.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	Sans vitamine D.		Avec vitamine D.	
	Lot I.	Lot II.	Lot I_D.	Lot II_D.
Ca injecté (mg)	170 [4]	–	170 [4]	–
Ca ingéré (mg)	12,1	12,5	11,8	12,3
Ca fécal (mg)	7,5	4,3	7,8	4,5
Ca urinaire (mg)	9,8	3,1	10,9	2,2
Ca excrété total (mg)	17,2	7,5	18,7	6,7
Ca retenu (mg)	164.8	5,0	163,1	5,5

On voit que la vitamine D n'exerce d'influence ni sur les échanges calciques des sujets qui reçoivent du calcium par voie intrapéritonéale, ni sur ceux des témoins. Avec ou sans vitamine D, le coefficient de rétention du calcium injecté est remarquablement élevé. S'il est impossible de calculer ce coefficient avec exactitude — puisque rien ne permet de discriminer la part du calcium injecté dans le calcium excrété — on peut affirmer pourtant qu'il dépasse 90 % mais reste inférieur à 100 %. En effet :

— même si le calcium excrété par les sujets des lots I et I_D provenait en totalité du calcium injecté (ce qui n'est certainement pas le cas), on pourrait en conclure que ce dernier est retenu dans une proportion de 90 % environ;

— l'accroissement appréciable des pertes intestinales et rénales du calcium, provoqué par les injections, interdit d'attribuer au calcium administré par voie intrapéritonéale un coefficient de rétention de 100 %.

Il est intéressant de rappeler ici que, chez des rats de même sexe et de même âge qui reçoivent *par voie orale* des quantités de calcium égales à celles qui ont été administrées dans la présente expérience par voie parentérale, le régime doit contenir de la vitamine D pour que le coefficient de rétention du calcium atteigne ou même dépasse 90 %; lorsque la vitamine D est supprimée du régime, le coefficient tombe aux environs de 70 % [5].

Les résultats rapportés plus haut suggèrent donc que l'accroissement de la rétention du calcium alimentaire provoqué par la vitamine D est dû uniquement à une augmentation de l'absorption intestinale du calcium, la proportion du calcium absorbé qui se fixe dans l'organisme n'étant vraisemblablement pas modifiée par la vitamine.

(1) S. Blaizot et G. de Sacy, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 315.

(²) J. Causeret et D. Hugot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2467.

(³) Quantité de calcium inférieure à celle que l'organisme des animaux peut fixer : des rats de même souche, de même sexe et de même âge, soumis à un régime complet à 0,4-0,5 % de calcium, en retiennent de 25 à 30 mg par jour.

(⁴) Trois injections sur vingt n'ayant pu être effectuées, les animaux ont reçu en 10 jours 170 mg de calcium et non 200.

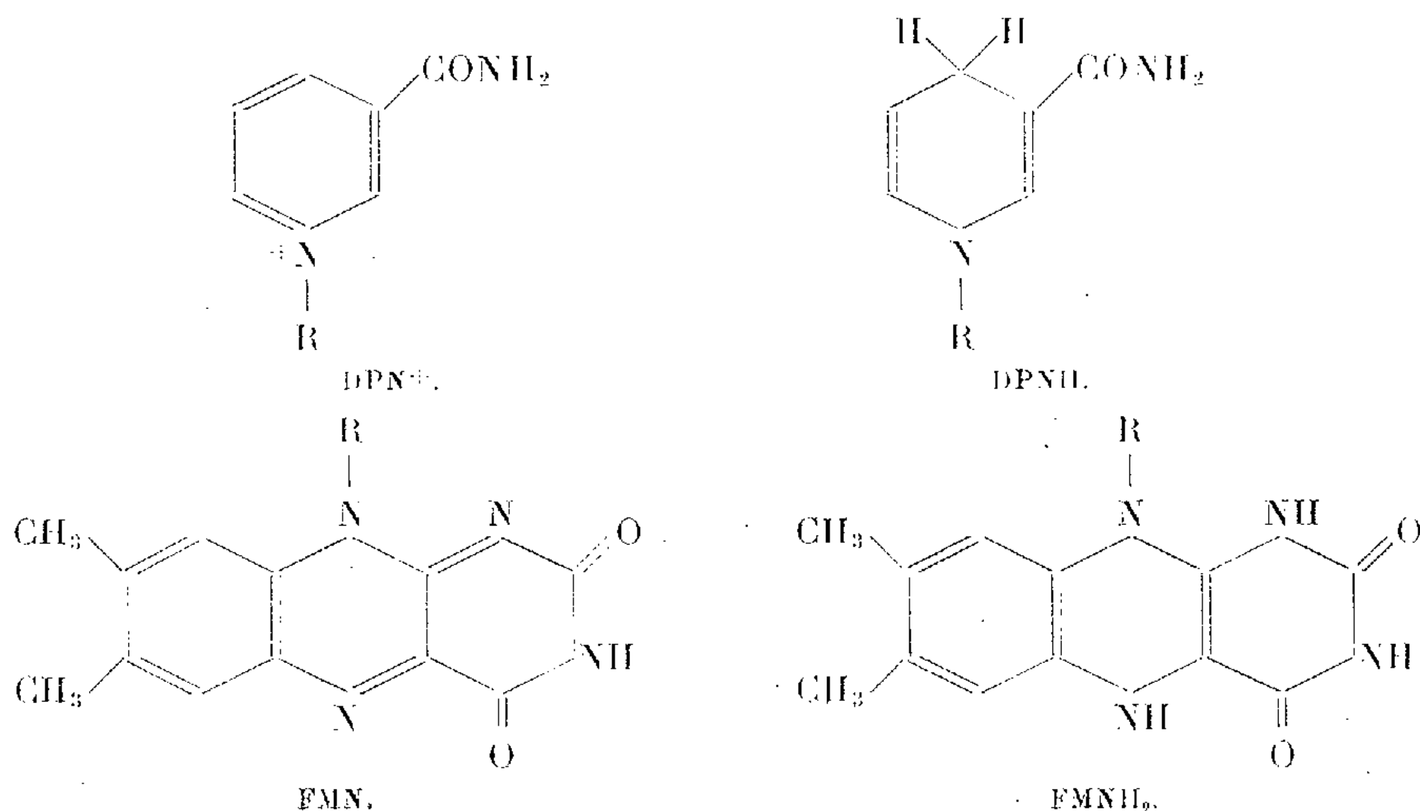
(⁵) J. Causeret, *Ann. Zootechnie*, 5, 1955, p. 5.

(*Laboratoire d'Études sur la Nutrition de l'I.N.R.A.*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris*, 5ᵉ.)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique et fonctionnement des coenzymes respiratoires* (¹). Note de Mᵐᵉ **Alberte Pullman** et M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Parmi les plus importants enzymes de la chaîne d'oxydo-réduction figurent les nucléotides de pyridine et les flavoprotéines. Chaque enzyme est constitué par une protéine spécifique opérant en conjonction avec un coenzyme mais, alors que les protéines peuvent être très variées, il n'existe que quelques coenzymes. Dans les nucléotides de pyridine, le coenzyme est, en général, le diphosphopyridinenucléotide (DPN) ou le triphosphopyridinenucléotide (TPN), dans les flavoprotéines c'est, en général, un dérivé de la riboflavine, soit flavinemononucléotide (FMN), soit flavine-adénine-dinucléotide (FAD). La réduction réversible s'opère dans ces deux types de transmetteurs d'électrons, respectivement, au niveau du résidu nicotinamidique ou du noyau d'isoalloxazine.

Les notations suivantes ont été adoptées pour les formes oxydées et réduites :



Les limites imposées à cette Note ne nous permettent de reproduire

ici que les conclusions qui nous paraissent particulièrement importantes. Un article complémentaire présentera les techniques de calcul utilisées ainsi qu'une description et une discussion détaillées des résultats.

L'étude de ceux-ci permet de constater en premier lieu que *le processus d'oxydo-réduction peut être lié aux valeurs des énergies de la plus basse orbitale libre* (p. b. o. l.) *et de la plus haute orbitale occupée* (p. h. o. o.) *des composés mis en jeu* (²).

	DPN^+.	DPNH.	FMN.	$FMNH_2$.
Énergie de la p. b. o. l......	−0,356	−0,915	−0,343	−0,979
» de la p. h. o. o.....	1,032	0,298	0,496	−0,105

Ainsi on observe qu'aussi bien dans le DPN^+ que dans le FMN, la p. b. o. l. est située relativement très bas (valeur absolue du coefficient d'énergie $< 0,4$), ce qui a pour effet de conférer à ces molécules une très forte électroaffinité. Par conséquent, ces formes oxydées des coenzymes seront d'excellents accepteurs électroniques. Leurs p. h. o. o. sont situées relativement bas aussi (surtout celle du DPN^+), ce seront donc, corrélativement, de médiocres ou mauvais donneurs d'électrons.

Or, on observe un renversement complet de cette distribution des énergies des deux orbitales précédentes dans les formes réduites des coenzymes. Leur p. b. o. l. s'est nettement élevée (valeur absolue du coefficient $> 0,7$), phénomène entraînant la disparition du pouvoir accepteur d'électrons. En revanche, la réduction s'accompagne d'une élévation très forte de la p. h. o. o. (coefficient $< 0,3$), phénomène conférant à la molécule un très fort pouvoir donneur d'électrons.

Ainsi donc, l'oxydo-réduction s'accompagne dans chaque couple, DPN^+-DPNH et FMN-$FMNH_2$, d'une réorganisation instantanée des niveaux énergétiques et, en particulier, de ceux correspondants à la p. h. o. o. et la p. b. o. l., de façon que dans chaque cas une orbitale libre particulièrement basse se trouve associée à la forme oxydée et une orbitale libre particulièrement élevée à la forme réduite. La forme oxydée aura donc une tendance naturelle à accepter des électrons et la forme réduite à en perdre.

De plus, ce jeu de bascule naturel et rapide doit trouver un élément moteur complémentaire dans une propriété très particulière du $FMNH_2$. *Ainsi, caractéristique tout à fait exceptionnelle et qui n'a encore été observée jusqu'ici pour aucun composé existant, la p. h. o. o. du $FMNH_2$ est une orbitale antiliante, le signe de son coefficient d'énergie étant celui des orbitales qui ne sont en général occupées que dans les états excités de molécules. Cet état de choses signifie que l'occupation de cette orbitale dans l'état fondamental de la molécule représente un arrangement foncièrement instable et que le $FMNH_2$ aura donc une extrême tendance naturelle à expulser les électrons situés sur cette orbitale. Cette particularité du $FMNH_2$ rend compte tout*

naturellement de l'autoxydabilité de ce coenzyme (à la différence du DPNH qui n'est pas autoxydable et dont la réoxydation nécessite un système à potentiel plus élevé, qui, en l'occurence, est justement une flavoprotéine).

Cette caractéristique d'instabilité, contenue dans l'un des éléments de la chaîne d'oxydo-réduction représente la garantie de continuité et de rapidité de ce jeu de bascule qui nous occupe. Elle en traduit le caractère en quelque sorte obligatoire et représente peut-être une tentative de la nature vivante de résoudre, à sa manière, le problème d'activation dans les réactions biochimiques. Si cette observation se confirmait, sous une forme appropriée, dans d'autres cas, il y aurait là, un élément nouveau, d'une signification fondamentale pour le mécanisme de l'action enzymatique.

L'étude de la répartition électronique dans ces différents composés apporte d'utiles informations sur l'aspect chimique de la réduction. L'étude du DPN^+ est particulièrement importante à ce sujet à cause des discussions récentes sur la structure du DPNH ([3]), celle de la riboflavine à cause du nombre de problèmes dans lesquels intervient ce composé : cancérogenèse, chimiothérapie anticancéreuse, bioluminescence, etc.

([1]) Ce travail a bénéficié d'une subvention C-3073 du Public Health Service des États-Unis.

([2]) Nous avons étudié récemment, en relation avec ces énergies, le problème général du pouvoir donneur et accepteur d'électrons de plusieurs groupes des molécules de grand intérêt biochimique : purines et pyrimidines des acides nucléiques, aminoacides aromatiques des protéines, ptéridines, flavines, etc. *Voir* B. Pullman et A. Pullman, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (sous presse).

([3]) M. E. Pullman, A. San Pietro et S. P. Colowick, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 192; C. P. Colowick, dans *The mechanism of enzyme action*, John Hopkins Press, Baltimore, 1954, p. 353 et 381; T. P. Singer et E. B. Kearney, *Advances in Enzymology*, 15, 1954, p. 1, et H. R. Mahler, *Ann. Rev. Biochemistry*, 26, 1957, p. 17.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Destinées de l'arginine uniformément marquée introduite par voie parentérale chez le Rat.* Note (*) de MM. **Paul Boulanger** et **Roger Osteux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'injection intrapéritonéale chez le Rat de L-arginine uniformément marquée par ^{14}C est suivie de l'excrétion prédominante des substances radioactives suivantes : arginine, ornithine, urée, créatinine, acide γ-guanidobutyrique, acide δ-guanido-*n* valérique et une base non identifiée.

La dégradation de l'arginine dans l'organisme des animaux supérieurs est encore imparfaitement connue. En effet, le processus prédominant est le cycle de l'uroégenèse; quant à la destinée de l'ornithine (qui prend également naissance dans les réactions de transamidination), elle a fait

l'objet de nombreux travaux qui ont établi ses relations avec la proline et l'acide glutamique. Mais le sort de l'arginine en tant que telle (c'est-à-dire avec son groupement guanidine intact) reste mal précisé. L'identification dans l'urine de Rat et d'Homme de l'acide γ-guanidobutyrique ([1]), ([2]), permet d'envisager l'éventualité d'une désamination oxydative en acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique, suivie d'une décarboxylation oxydative; en faveur de cette hypothèse plaide l'isolement, à partir de l'urine humaine, de l'acide δ-guanido-*n* valérique, dont la formation s'expliquerait par une réduction de l'acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique ([3]). Nous avons antérieurement établi ([4]) le passage de l'arginine à l'acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique et à l'acide γ-guanidobutyrique sous l'action de la L-amino-acide-déshydrogénase du foie de Dindon. Si une telle réaction a lieu chez

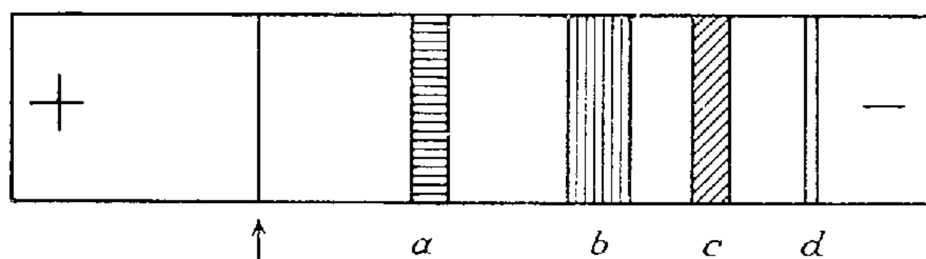


Fig. 1. — Électrophorèse à pH 3,9 de l'élution par l'ammoniaque N/1 de la permutite 50. Urine de 8 h.

les Mammifères, on ne peut espérer la mettre en évidence (qu'on ait recours à une surcharge en arginine ou à de l'arginine marquée) qu'en utilisant la voie parentérale, pour éviter la transformation rapide en ornithine et urée au cours de la traversée hépatique de l'arginine introduite par voie digestive. Nous avons adopté le mode opératoire suivant.

A des rats mâles adultes Wistar de 300 g environ, maintenus à jeun depuis 24 h, on injecte dans la cavité péritonéale une solution contenant de la L-arginine uniformément marquée par ^{14}C (5 μC) et 50 mg de L-arginine non marquée. Les animaux sont placés immédiatement dans une cage permettant de recueillir la totalité des urines émises; ils sont maintenus à jeun mais reçoivent de l'eau à volonté. Les urines, additionnées de toluène pour éviter les proliférations microbiennes, sont prélevées au bout de 8, 24 et 48 h. Elles sont immédiatement soumises à un fractionnement de base sur une colonne d'echangeur de cations (permutite 50); le liquide effluent et les eaux de lavage sont concentrés pour la recherche éventuelle des composés neutres ou acides radioactifs; le liquide d'élution ammoniacale (NH_4OH N/1) est soumis à une électrophorèse séparative sur papier (appareil « en toit »; 365 V pendant 10-12 h; tampon pyridine-acide acétique de pH 3,9). La révélation de l'électrophorégramme est effectuée par autoradiographie : la figure 1 reproduit les résultats obtenus. Les bandes radioactives qui correspondent respectivement aux aminoacides neutres (*a*), ω-aminés (*b*), basiques (*c*) et à des composés très basiques (*d*), sont découpées et éluées séparément; les liquides d'élution sont chromatographiés en deux dimensions dans les solvants butanol acétique et phénol (NH_3 3 %); les chromatogrammes sont révélés par autoradiographie. L'identification des taches radioactives est réalisée d'abord par la mesure des R_F, ensuite par des chromatographies en présence de témoins internes suivies de révélation par autoradiographie et par des réactions spécifiques.

Nous avons rassemblé dans un seul schéma (*fig.* 2) les chromatogrammes

des différentes bandes. Les composés radioactifs excrétés dans l'urine dans les premières heures qui suivent l'injection de L-arginine marquée sont donc : l'arginine elle-même, l'ornithine ([3]), l'urée, la créatinine, l'acide γ-guanidobutyrique, l'acide δ-guanido-*n* valérique et une base non identifiée (qui n'est ni l'agmatine, ni la putrescine); il n'y a ni acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique, ni α-hydroxy-δ-guanido-*n* valérique. Au bout de 24 et 48 h, les électrophorégrammes et les chromatogrammes se simplifient

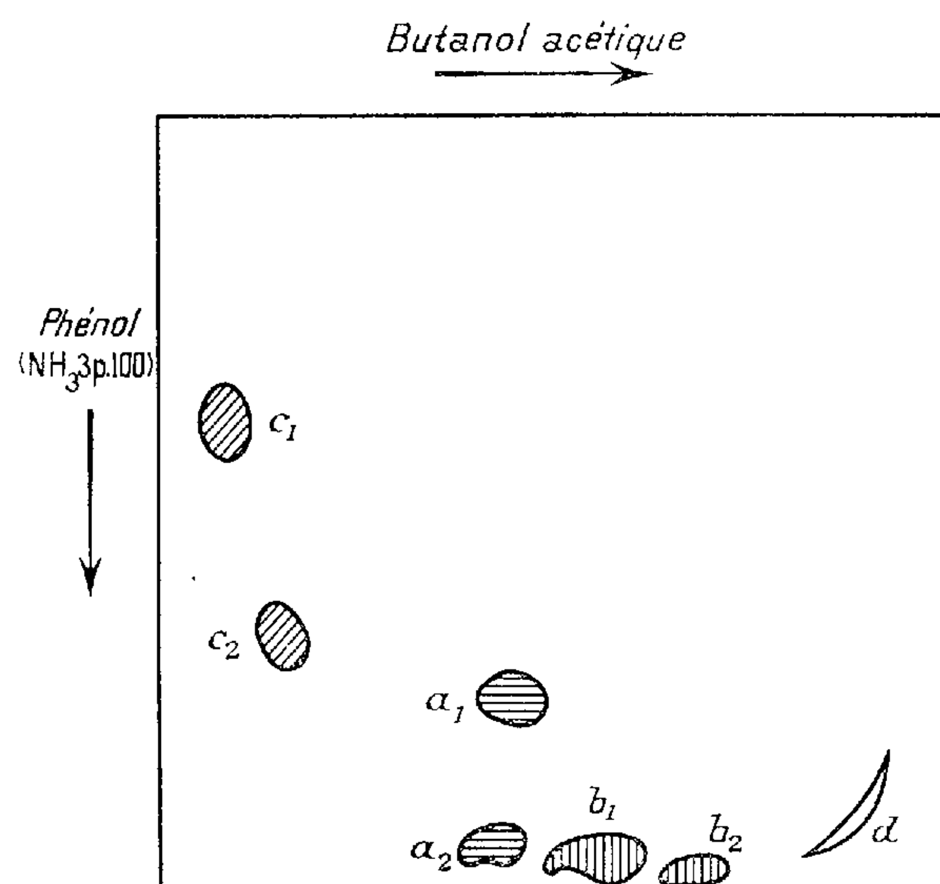


Fig. 2. — Superposition des quatre chromatogrammes correspondant aux quatre bandes récupérées après électrophorèse.

a_1, urée (R_F : 0,44 et 0,75); a_2, créatirine (0,42 et 0,95); b_1, acide γ-guanidobutyrique (0,46 et 0,96); b_2, acide δ-guanido-*n* valérique (0,58 et 0,98); c_1, ornithine (0,06 et 0,40); c_2, arginine (0,12 et 0,70); *d*, composé très basique inconnu.

et l'on ne trouve plus comme taches radioactives que l'ornithine, la créatinine et l'acide γ-guanidobutyrique. Il faut enfin signaler dans les urines de 8 h la présence d'une tache faiblement radioactive dans la zone de la proline, et dans les urines de 24 h une autre tache faible, mais bien délimitée, au niveau de l'acide γ-aminobutyrique. Le seul composé radioactif contenu dans le liquide effluent de la permutite 50 est l'urée.

Les acides γ-guanidobutyrique et δ-guanido-*n* valérique peuvent évidemment résulter de la transamidination des acides ω-aminés non marqués correspondants par le groupement amidine de l'arginine marquée; mais l'intensité des taches sur les autoradiogrammes est en faveur d'un passage *direct* de l'arginine aux acides ω-guanidylés, la preuve définitive ne pouvant être apportée que par la dégradation ménagée de ces composés et par l'expérimentation avec d'autres composés marqués.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) Ng.-v. Thoai, A. Olomucki, Y. Robin, L.-A. Pradel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2160.

(2) Ng.-v. Thoai et G. Lacombe, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 437.

(3) On ne peut évidemment exclure la formation par transamidination de l'acide δ-amino-valérique.

(4) P. Boulanger et R. Osteux, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 552; 26, 1957, p. 143.

(5) L'arginine et l'ornithine sont identifiées avec certitude par électrophorèse en milieu NH_4OH N/1 de pH 11.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Lille.*)

VIROLOGIE. — *Remarques sur les facteurs aspécifiques gouvernant l'évolution des infections virales. La notion d'état critique.* Note de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le développement du virus de la poliomyélite étant sensible aux variations de température et de pH, la réaction inflammatoire doit empêcher son développement et jouer un rôle dans la lutte contre l'infection virale. La possibilité de se développer en milieu acide à température élevée, deux propriétés soumises au jeu des mutations, sont parmi les composantes de la virulence.

Nous avons émis l'hypothèse que la fièvre joue un rôle dans l'évolution des infections virales et montré qu'une faible élévation de température (37 à 39°) entraîne effectivement une diminution considérable du rendement moyen des cellules infectées par une souche peu virulente du virus de la poliomyélite (type I, souche KP 4) (1), (2). Nous avons pu obtenir par culture à haute température des variants de ce virus se développant dans des conditions où la souche originelle ne se reproduit pas. Exprimé en pourcentage de la production virale à 37°, le rendement de la souche originelle est de 0,5 à 40°, alors que celui du variant est de 14 à 40° et de 2 à 41°. La possibilité de développement à température élevée semble donc bien être une propriété génétique du virus. La température n'est cependant pas le seul facteur qui gouverne le rendement. Nous avons été conduits à examiner l'influence des variations du pH du milieu sur le développement du virus de la poliomyélite. Au-dessous de pH 6,8 (on a fait varier la concentration en CO_3NaH et la pression de CO_2), une diminution de 0,1 unité entraîne, par rapport à pH 7,2, une diminution par un facteur 2 à 8 du rendement individuel moyen (cycle unique). Ces expériences ont pu être réalisées grâce à l'aide de la Fondation Nationale pour la Poliomyélite des États-Unis d'Amérique.

La production de particules infectieuses par une cellule infectée est sous la dépendance de facteurs extrinsèques. Pour comprendre la maladie virale, il faut considérer non pas une cellule mais une population cellu-

laire ou un organisme. Le sort d'une population cellulaire infectée par un petit nombre de particules virales dépendra en dernière analyse de la proportion des cellules infectées productrices de virus et du nombre de particules infectieuses produites par chacune des cellules. Tout processus agissant sur l'un des éléments du système modifiera l'équilibre, soit dans un sens C + favorable aux cellules et défavorable au virus, soit, *vice versa*, dans un sens C —. L'état d'équilibre, nécessairement précaire, est un « état critique ». En fait, on peut à volonté faire évoluer une population donnée de cellules infectées vers l'état C + ou C —, en faisant varier la concentration en anticorps antiviraux, la température ou le pH. C'est ainsi que pour le système cellule KB-souche KP 4, l'état critique est réalisé, à pH 7,2, pour une température comprise entre 39 et 40°. Cette température est comprise entre 38 et 39° pour une souche avirulente du type I (souche LS *c* 2 *ab* de A. Sabin), alors que pour un des variants « chauds » de KP 4, l'état du système est encore C — à 41°.

Dans un organisme comme dans une population cellulaire *in vitro*, l'évolution vers l'état C + ou C — doit dépendre à la fois de la constitution génétique du virus et des propriétés du milieu intérieur pathologique telles qu'elles résultent des réactions de l'organisme, celles-ci dépendant elles-mêmes de la nature du virus en jeu. En raison de l'interaction de nombreux facteurs, la situation est compliquée. On entrevoit cependant aujourd'hui une interprétation unitaire de toute une série de données.

On sait que, par suite d'une accumulation d'acide lactique et d'une tension accrue en CO_2, le pH des zones inflammatoires varie entre 5,5 et 6,5 et que l'infection virale augmente la production d'acide par diverses cellules. Dans une zone inflammatoire, le développement de certains virus sera nécessairement diminué et ce d'autant plus que la température sera plus élevée.

Dès 1938, R. L. Thompson [3] montrait que l'hyperthermie pouvait assurer la survie de lapins infectés par le virus de la myxomatose, et avec M. S. Coates [4], en 1942, étudiait l'influence de la température sur le développement de divers virus. Depuis, des expériences analogues ont été publiées, en particulier par Walker et Boring : une diminution ou une augmentation de 2° de la température interne de souris infectées par le virus de Coxsackie oriente l'animal infecté vers la mort ou vers la guérison [5]. D'après Dubes et Wenner [6], le virus de la poliomyélite, cultivé à 30 et à 23°, présente une virulence diminuée pour le Singe. Ce résultat s'explique si le développement de variants sélectionnés à basse température est défavorisé à température élevée.

M. Vogt, R. Dulbecco et H. A. Wenner [7] ont montré que la plupart des souches peu virulentes du virus de la poliomyélite ne donnent pas de plages dans des milieux acides, milieux qui peuvent jouer un rôle sélec-

teur pour les mutants virulents. A. Sabin ([8]) a d'ailleurs constaté une corrélation entre le développement en milieu acide et la virulence pour le système nerveux. S'il est exact que l'inflammation joue un rôle dans la lutte contre l'infection virale, les souches virulentes doivent être capables de se développer dans des cellules maintenues en milieu acide. Suivant A. Sabin, toutes les souches « acides » ne sont cependant pas pathogènes, ce qui est normal s'il s'agit là de l'une seulement des composantes de la virulence. C'est probablement à la diminution de la réaction inflammatoire que la cortisone doit son effet activant dans les infections virales, effet qui n'a, semble-t-il, pas reçu jusqu'ici d'interprétation. Et c'est probablement à l'action combinée d'une température élevée et d'un pH bas qu'est due l'autostérilisation de certaines neuro-infections virales aiguës.

Il est logique de supposer que la possibilité de se développer à température élevée et à pH bas sont parmi les composantes du pouvoir pathogène des virus, et que, d'une manière plus générale, tout changement permettant à un virus de surmonter les conditions nouvelles engendrées par les réactions de l'organisme l'inclinera vers une plus grande virulence.

Les variants du virus de la poliomyélite se développant à température élevée sont, nous l'avons constaté, sensibles à une baisse de pH. Les deux composantes de la virulence considérée ici sont donc des variables indépendantes. Il doit être possible d'accumuler systématiquement sur un même virus par sélection en milieu alcalin à basse température des mutations « avirulence » différentes et d'obtenir ainsi des virus vaccins non pathogènes à probabilité de réversion basse.

Le rôle du milieu intérieur pathologique dans l'évolution de certaines infections a été bien mis en évidence par R. Dubos qui a clairement analysé le mécanisme par lequel la réaction inflammatoire intervient dans la lutte de l'organisme contre les maladies bactériennes ([9]). Nous sommes conduits par des voies indépendantes à une conception similaire pour ce qui concerne les infections virales.

(1) A. et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.
(2) A. Lwoff, *VIIe Congrès international de Microbiologie*, Stockholm, 1958 (sous presse).
(3) *J. Infect. Dis.*, 62, 1938, p. 307.
(4) *J. Infect. Dis.*, 71, 1942, p. 83.
(5) *J. Immunol.*, 80, 1958, p. 39.
(6) *Virology*, 4, 1957, p. 275.
(7) *Virology*, 4, 1957, p. 141.
(8) *Bull. N. Y. Acad. Med.*, 33, 1957, p. 37; *Spec. Pub. N. Y. Acad. Sc.*, 5, 1957, p. 113.
(9) *Biochemical determinants of microbial diseases*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1954.

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur.*)

VIROLOGIE. — *Fixation d'hématies sur cellules cultivées* in vitro *infectées de vaccine*. Note de M. **Jean Vieuchange**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les hématies de poulet sensibles à l'hémagglutinine vaccinale introduites dans des cultures de cellules infectées de virus vaccinal, se fixent électivement sur les cellules altérées par le virus. Le caractère spécifique de cette réaction de fixation d'hématies a été mis en évidence au moyen d'un immunsérum antivaccinal.

En poursuivant nos recherches sur l'action cytotoxique du virus vaccinal ([1]), ([2]) et sur la présence éventuelle d'un facteur toxique distinct des corps élémentaires, nous avons, entre autres essais, étudié, en cultures de cellules, l'effet d'un mélange d'une suspension de virus et d'une suspension d'hématies de poulet sensibles à l'hémagglutinine vaccinale ([3]). Une fixation d'hématies particulièrement nette sur les cellules infectées de vaccine a été observée qui venait souligner les altérations cellulaires.

Le phénomène observé nous a paru d'autant plus intéressant à étudier que dans les nombreuses tentatives où nous avons utilisé les milieux des cultures de cellules infectées de vaccine, il n'avait jamais été possible d'obtenir une réaction d'hémagglutination positive. Au contraire, les suspensions de membranes chorio-allantoïdiennes infectées de vaccine agglutinent régulièrement les hématies sensibles.

Au cours de nos essais, nous avons pris connaissance du travail de Vogel et Shelokov ([4]) qui ont observé un phénomène semblable en ajoutant des hématies à des cultures de cellules de rein de singe, infectées de virus grippal. Ces auteurs décrivent le phénomène sous le nom d'épreuve d'adsorption-hémagglutination. Intentionnellement, nous n'avons pas repris cette désignation car, dans le cas du virus grippal, aussi bien la nature de l'hémagglutination, ici provoquée par les corps élémentaires et non par une hémagglutinine distincte, aussi bien le type d'action du virus sur les cellules que l'aspect des images formées par la fixation des hématies sur les cellules, sont autant de caractères qui séparent le phénomène observé par les auteurs américains et celui qui est décrit dans cette Note préliminaire.

Technique. — Les cellules utilisées dans nos essais appartenaient à des souches cellulaires entretenues au laboratoire. La plupart de nos essais ont été effectués avec la souche He La d'origine humaine [Gey ([5]), ([6])].

Une souche cellulaire d'origine bovine a également été utilisée [G. de Brion et J. Gruest ([7])].

La souche de virus vaccinal était le neurovaccin entretenu sur la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de poulet.

Les immunsérums provenaient de lapins inoculés de vaccine (souche

neurovaccin) par voie intradermique et saignés, après guérison, vers le 20e jour après l'inoculation.

La sensibilité des hématies à l'hémagglutinine vaccinale était préalablement contrôlée au moyen de suspensions de membranes chorio-allantoïdiennes d'embryons de poulet infectées de virus vaccinal, suspensions de titre connu. La suspension d'hématies dans l'eau physiologique était au taux de 1 pour 5. Un volume de 0,2 ml de la suspension d'hématies était introduit au moment choisi dans les cultures de cellules préalablement infectées. La fixation était observée après 20 mn de contact avec les cellules à 37°.

Avant de pratiquer l'observation microscopique des cultures de cellules, les milieux nutritifs dans lesquels se trouvaient les hématies en suspension, étaient provisoirement retirés des tubes et remis après l'examen. De plus, dans certains cas, la nappe cellulaire a été rincée avec du milieu de culture neuf : rinçage qui n'a pas modifié la position des hématies fixées.

Expériences et résultats. — Nous avons tenté de mettre en évidence dans nos essais ([8]) l'aspect morphologique de la fixation des hématies selon le degré d'altération de la nappe cellulaire infectée — degré dépendant tant de la dose de virus inoculé que de la durée de l'infection.

Les images les plus caractéristiques sont évidemment celles que les cultures cellulaires infectées offrent au moment où elles sont réduites à l'état de groupes cellulaires altérés et de cellules en voie de nécrose : ces syncytiums et ces cellules isolées sont entourés d'une couronne d'hématies fixées par un de leurs pôles à la surface cellulaire. Souvent ces couronnes sont formées par deux ou trois ou même quatre rangs d'hématies. Ces images sont observables dès la 24e heure après l'infection des cellules par une forte concentration de virus (2.10^6 unités infectieuses).

Pour une dose plus faible de virus (2.10^4) 24 h après l'inoculation, l'action cytopathogène est difficilement décelable à l'examen microscopique. La nappe cellulaire infectée ne diffère guère de la nappe cellulaire des tubes témoins non infectés. Mais si l'on ajoute les hématies, celles-ci en se fixant sur le bord de certaines cellules ou de groupes cellulaires révèlent les fines altérations qu'on est dans l'impossibilité de déceler avec certitude, en l'absence d'hématies.

Les contrôles effectués avec des hématies non sensibles à l'hémagglutinine vaccinale, ont tous donné des résultats entièrement négatifs.

L'action du sérum antivaccinal a été étudiée dans ses effets éventuels sur l'action cytopathogène d'une part, et sur la fixation des hématies proprement dite d'autre part.

La protection assurée par l'immunsérum était soulignée par l'absence d'hématies fixées sur la nappe cellulaire ainsi protégée. Cette nappe présentait alors les mêmes caractères d'intégrité que la nappe cellulaire des

tubes témoins non infectés, nappe sur laquelle on ne distinguait aucune hématie fixée. Dans le cas où la protection était incomplète, les rangées d'hématies fixées révélaient la présence des cellules endommagées sous l'action du virus.

Avec une dose de virus relativement élevée (4.10^4 unités infectieuses), l'introduction du sérum 1 h avant celle du virus, avait une action retardatrice sur l'apparition de l'effet cytopathogène et lorsque celui-ci commençait à apparaître au 3e jour, on pouvait noter l'absence de fixation d'hématies sur les cellules lésées. Un résultat comparable a été observé dans les tubes où un mélange de virus et d'immunsérum avait été inoculé. Par contre, lorsque l'immunsérum était ajouté 1 h après le virus, l'effet protecteur était diminué.

Avec la souche cellulaire de rein de bovidé RB_1, les résultats ont été les mêmes que ceux que nous avons obtenus avec la souche HeLa, en ce qui concerne la fixation des hématies sur les cellules altérées.

Conclusions. — Des hématies de poulet sensibles à l'hémagglutinine vaccinale introduites dans des cultures de cellules infectées de virus vaccinal se fixent électivement sur les cellules altérées par le virus.

Aux fortes concentrations de virus, les lésions cytopathogènes précèdent la fixation des hématies sur les cellules. Inversement, aux concentrations plus faibles, cette réaction de fixation des hématies sensibles permet de révéler des altérations cellulaires qui risquent de passer inaperçues ou dont l'interprétation resterait douteuse.

La spécificité de la réaction de fixation des hématies sur les cellules infectées de virus vaccinal a été mise en évidence au moyen d'un immunsérum antivaccinal ([9]).

([1]) J. VIEUCHANGE, *Bull. Acad. Méd.*, 123, 1940, p. 101.

([2]) J. VIEUCHANGE, G. DE BRION et J. GRUEST, *Ann. Inst. Past.*, 93, 1957, p. 218.

([3]) On sait, d'une part, que l'hémagglutinine vaccinale est une substance séparable des corps élémentaires et, d'autre part, que seules les hématies de certains poulets sont capables de fixer cette hémagglutinine.

([4]) J. VOGEL et A. SHELOKOV, *Science*, 126, 1957, p. 358

([5]) G. O. GEY, W. D. COFFMAN et M. T. KUBICEK, *Cancer Research*, 12, 1952, p. 264.

([6]) W. SCHERER, J. SYVERTON et G. O. GEY, *J. Exp. Med.*, 97, 1953, p. 695.

([7]) G. DE BRION et J. GRUEST, *Ann. Inst. Past.*, 92, 1957, p. 426.

([8]) Tous les essais ont été effectués avec l'aide technique de Mme J. Gruest.

([9]) Après rédaction de cette Note, nous trouvons confirmation de ces résultats dans le travail de V. D. SOLOVIEV et Y. N. MASTUKOVA, *Voprosy Viruslogii*, 6, 1958, p. 342.

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules d'aspect virusal dans les tissus tumoraux de souris atteintes de leucémies induites.* Note de MM. **Wilhelm Bernhard** et **Ludwik Gross**, présentée par M. Robert Courrier.

Des leucémies et des tumeurs de la parotide ont été provoquées par injection à des souris nouveau-nées, d'extraits acellulaires d'organes leucémiques provenant d'animaux atteints de leucémie spontanée. L'examen au microscope électronique des tissus leucémiques de ces souris a permis la mise en évidence des trois mêmes types de particules déjà trouvés dans des cas de leucémies spontanées.

Il a été montré dès 1951 [1] que des extraits acellulaires d'organes leucémiques provenant de souris atteintes de leucémies spontanées et injectées au cours des premières heures après leur naissance sont capables de déclencher après un délai de quelques mois un processus leucémique [[1] à [4]]. En plus on peut voir apparaître chez certains animaux des tumeurs parotidiennes et des sarcomes sous-cutanés [2]. Les tissus néoplasiques provenant de souris ainsi préparées furent prélevés selon la technique courante pour l'examen au microscope électronique [5].

La rate, les ganglions lymphatiques, le thymus et les tumeurs parotidiennes d'un nombre total de 23 animaux, provenant des souches F, C3H et C57br, furent examinés en coupes ultrafines. Dans 13 cas (56,5 %) des particules d'aspect virusal semblables à celles décrites antérieurement chez des souris atteintes de leucoses lymphoïdes spontanées [5] furent trouvées en nombre très variable mais généralement peu élevé, dans les organes tumoraux (*fig.* 1 à 12). Chez 13 animaux les examens répétés des tissus néoplasiques sont restés négatifs.

Il ne fut pas retrouvé de particules dans les tissus normaux des mêmes organes, provenant de 25 souris de contrôle des souches C3H, C3H (f), Akn, XLII, et de l'élevage J. C., à l'exception d'un cas (Akn) (*fig.* 13).

Les particules visibles au microscope électronique furent exceptionnellement trouvées en petits groupes dans le cytoplasme des cellules tumorales; le plus souvent, elles étaient localisées dans les espaces intercellulaires, adhérentes ou non à la membrane cellulaire. Leur ultrastructure s'est montrée identique à celle des particules découvertes dans les leucémies spontanées [5]. On peut également les classer en trois groupes :

— Un premier groupe (type A) est constitué par des éléments cernés d'une double membrane (« doughnuts ») et mesurant environ 75 mμ de diamètre (*fig.* 5-6, 10-13). Elles sont semblables aux particules intracytoplasmiques des tumeurs mammaires spontanées de la souris [6], [7].

— Un deuxième groupe (type B) est caractérisé par des particules de 80 à 110 mμ de diamètre, identiques à celles décrites dans les espaces intercellulaires de tumeurs mammaires de la Souris. Elles sont cernées d'une

membrane externe et contiennent un petit nucléoïde dense en position excentrique. Autour de ce nucléoïde mesurant 30 à 40 mμ de diamètre, on aperçoit une zone claire délimitée à son tour par une mince membrane (*fig.* 2 et 9).

— Un troisième groupe, appelé type C ([5]) est constitué par des éléments sphériques, d'un diamètre allant de 60 à 150 mμ et cernés d'une membrane externe simple. Ils contiennent un nucléoïde central très volumineux de densité extrêmement variable. Celui-ci est lui-même délimité par une mince membrane interne (*fig.* 1-4).

Tandis qu'il était facile de trouver une abondance de particules, surtout du type C, dans certains cas de leucoses spontanées (*fig.* 1-2), les leucémies induites n'en contenaient que fort peu et les éléments le plus fréquemment rencontrés ici étaient du type A (*fig.* 5-6, 10-12). Une tumeur parotidienne (*fig.* 7-9) contenait presque exclusivement des particules du type A et B. Aucune corrélation cependant ne peut encore être établie à l'heure actuelle entre un type de particule donné et une forme particulière de leucose ou de tumeur.

Dmochowski et Grey utilisant les animaux atteints de leucoses lymphoïdes provoquées provenant du laboratoire de l'un de nous (Gross) ont publié récemment des micrographies électroniques représentant des particules vraisemblablement du type C ([8]), ([9]). En plus, ces auteurs ont montré des particules semblables dans un extrait de tissus leucémiques ([10]). Le nombre des animaux utilisés pour cette étude et le pourcentage des cas positifs n'y sont pas indiqués. Tous les contrôles semblent avoir été négatifs.

En accord avec des observations antérieures ([11]), ([12]) on peut admettre que ces corpuscules sont de nature virusale quoique cette supposition ne se base, pour l'instant, que sur des critères morphologiques. Puisqu'on sait que la souris peut être vectrice de plusieurs virus n'ayant rien à faire dans le déclenchement des tumeurs, il pourrait s'agir d'un virus de passage non spécifique. Mais il nous paraît probable que les éléments décrits ci-dessus soient en quelque sorte liés au processus néoplasique. Ces particules, rares dans les leucémies induites, abondent dans certains cas de leucémies spontanées. Les extraits d'organes de celles-ci ne provoquent chez des souches susceptibles, que des leucémies (ou des tumeurs parotidiennes) et ne déclenchent jamais d'autres maladies à virus. Des particules du type A, B ou C ont souvent été vues dans des cellules tumorales variées provenant de laboratoires divers : dans des tumeurs mammaires de la Souris ([6]), ([7]), dans des cellules ascitiques d'Erlich ([13]), ([14]) dans un plasmocytome ([15]) ainsi que dans d'autres formes de leucémies : celle de Friend ([12]) et celle de Graffi ([16]).

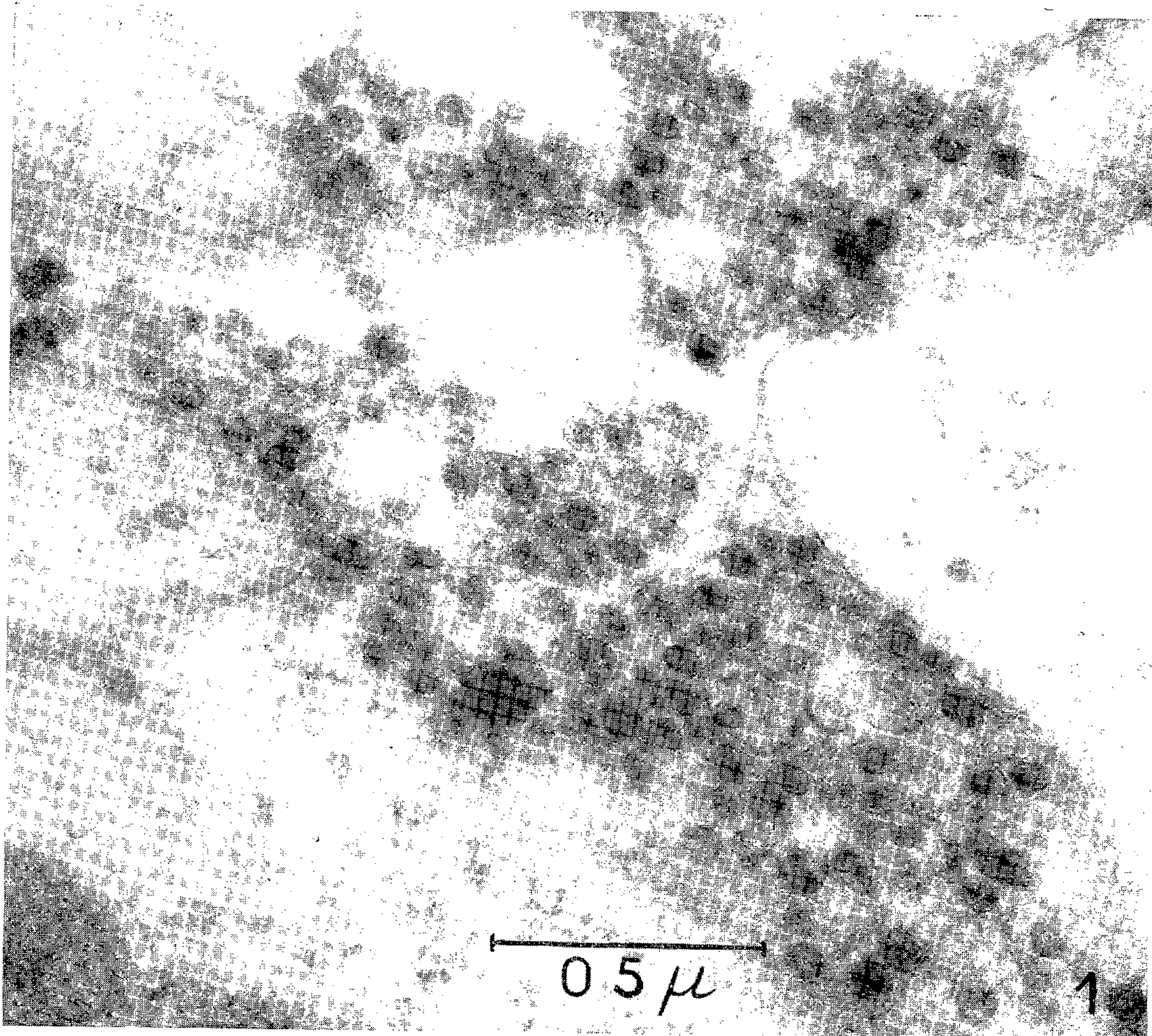
Des micrographies électroniques de préparations ombrées de filtrats

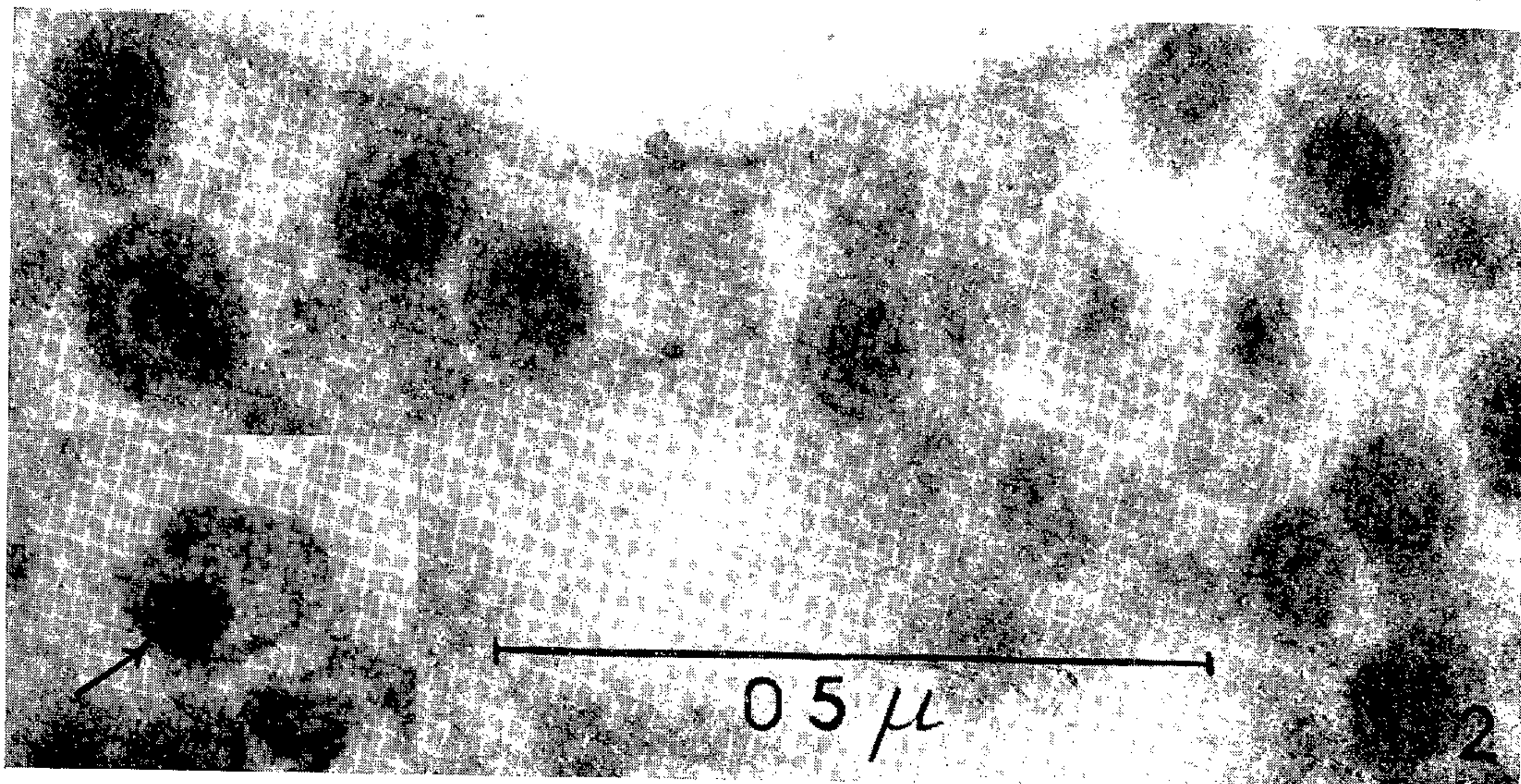
desséchés provenant de tumeurs leucémiques ont révélé la présence de particules annulaires, répondant probablement au type « doughnuts » (A) visibles dans les coupes ultrafines ([4]). Toutes ces observations peuvent être citées à l'appui de l'hypothèse selon laquelle les particules trouvées dans les tissus néoplasiques de la souris seraient identifiables aux agents déclenchant un processus tumoral. Partant d'extraits leucémiques purifiés une étude quantitative devrait prouver que les particules d'aspect virusal, présentes dans les tissus, peuvent effectivement être identifiées à l'agent causal de la leucémie de souris.

EXPLICATION DES FIGURES.

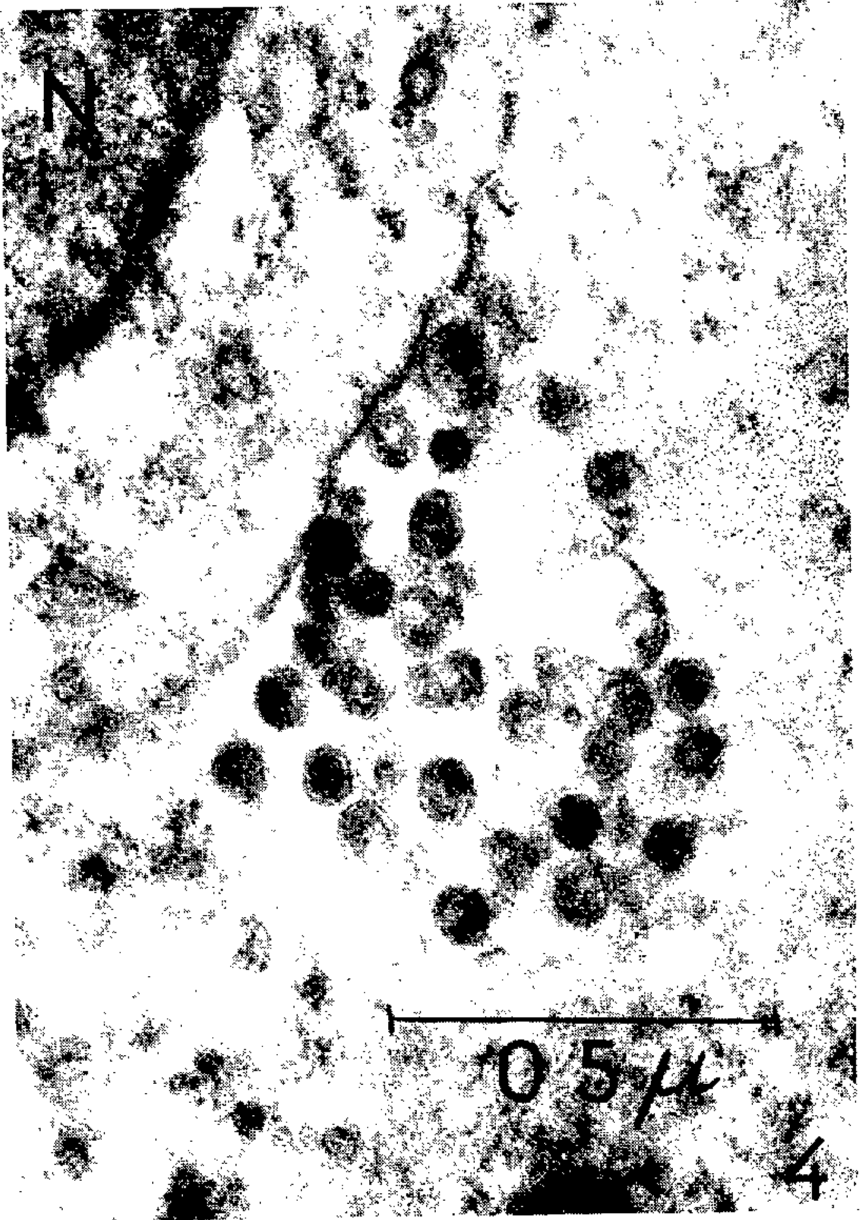
Fig. 1. — Leucémie spontanée de souris d'une souche (Akn) ayant servi à la préparation d'extrait leucémique. Aspect typique de particules du type C (tissu splénique). (G × 66 000.)
Fig. 2. — Même tissu que celui de la figure 1. Ultrastructure des particules du type C. (→) particule à nucléoïde excentrique du type B. (G × 130 000.)
Fig. 3. — Particules du type C dans le cytoplasme d'une cellule thymique provenant d'une souris C3H atteinte de leucose lymphoïde induite. (N), noyau; (*m*), mitochondries. (G × 70 000.)
Fig. 4. — Thymus de souris leucémique. Même préparation que celle de la figure 3. Particules des trois types A, B et C dans un espace intercellulaire. (G × 63 000.)
Fig. 5 et 6. — Thymus de souris leucémique. Même préparation. Quelques particules du type A et C dans des espaces intercellulaires. (G × 50 000 et 84 000.)
Fig. 7 à 9. — Tumeur parotidienne induite d'une souris de la souche C3H.
Fig. 7. — Processus de bourgeonnement (particules A et B) à la surface de cellules tumorales. (G × 40 800.)
Fig. 8. — Particules A et B dans un espace intercellulaire. (G × 40 800.)
Fig. 9. — Particules du type B. (G × 75 000.)
Fig. 10 à 12. — Tumeurs lymphoïdes médiastinales de souris atteinte de leucémie induite.
Fig. 10 et 11. — Souris de souche C3H. Particules altérées, à prédominance du type A. (G × 42 000 et 52 000.)
Fig. 12. — Souris de la souche F. Groupe de particules A typiques. (G × 60 000.)
Fig. 13. — Parotide d'une souris normale jeune de la souche Akn. Espace intercellulaire avec un groupe de particules du type A (et C ?). (G × 66 000.)

(1) L. Gross, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 27-32.
(2) L. Gross, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 83, 1953, p. 414-431.
(3) L. Gross, *Acta Haematol.*, 13, 1955, p. 13-29.
(4) L. Gross, *Cancer*, 2, 1956, p. 778-791.
(5) W. Bernhard, et M. Guérin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1802.
(6) L. Dmochowski, *Acta int. Contra Cancrum*, 12, 1956, p. 582-618.
(7) W. Bernhard, A. Bauer, M. Guérin et Ch. Oberling, *Bulletin Cancer*, 42, 1955, p. 163-378.
(8) L. Dmochowski et C. E. Grey, *Texas Rept. Biol. and Med.*, 15, 1957, p. 704-756.
(9) L. Dmochowski et C. E. Grey, *Ann. N. Y. Acad. Science*, 68, 1957, p. 559-615.
(10) L. Dmochowski et C. E. Grey, *Blood*, 13, n° 11, 1958, p. 1017-1042.
(11) W. Bernhard, *Cancer Research*, 18, n° 5, 1958, p. 491-509.
(12) E. De Harven et Ch. Friend, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 4, n° 2, 1958, p. 151-156.
(13) M. Friedlaender, D. H. Moore, R. Love, R. A. Brown et H. J. Koprowski, *J. exp. Med.*, 102, 1955, p. 361-70.
(14) W. R. Adams et A. M. Prince, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 161-170.
(15) A. F. Howatson et E. A. Mac Culloch, *Nature*, 181, 1958, p. 1213-1214.

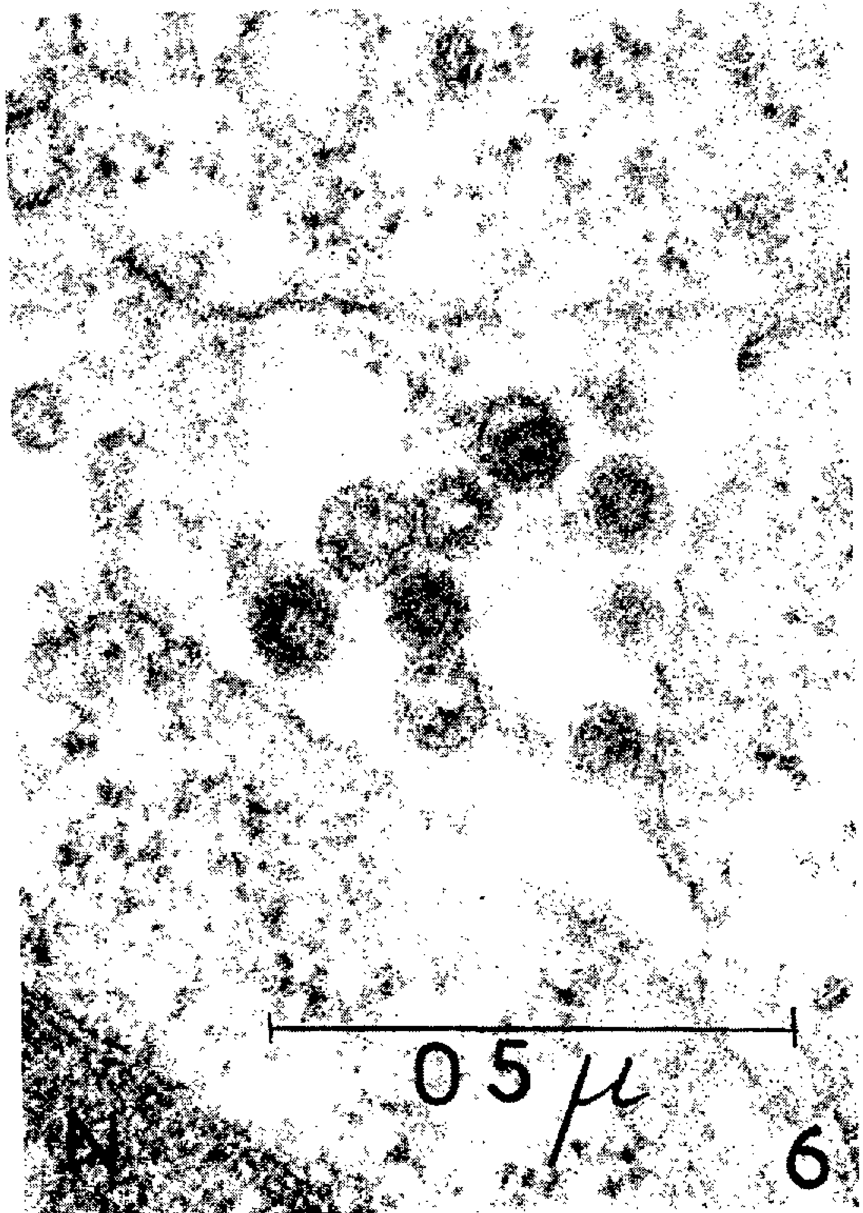

0 5 μ
1

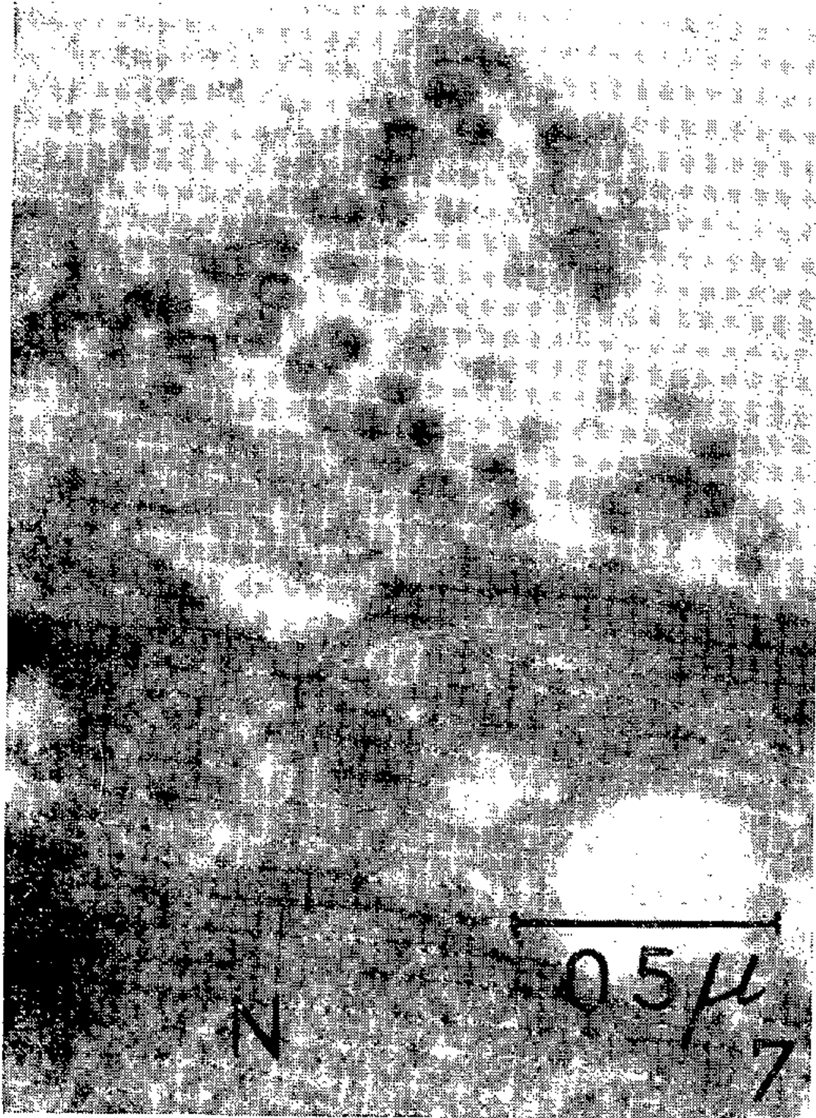

0 5 μ
2

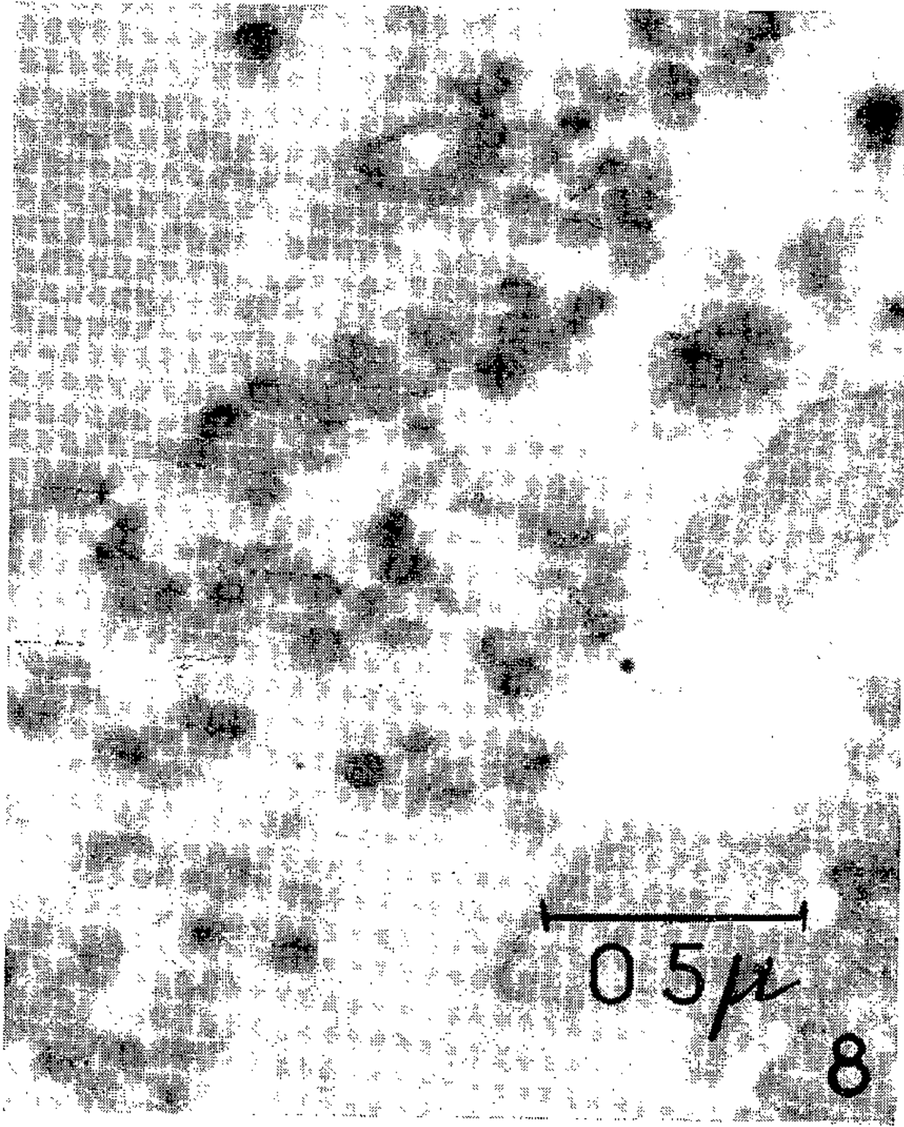

N
m
0 5 μ
m
3

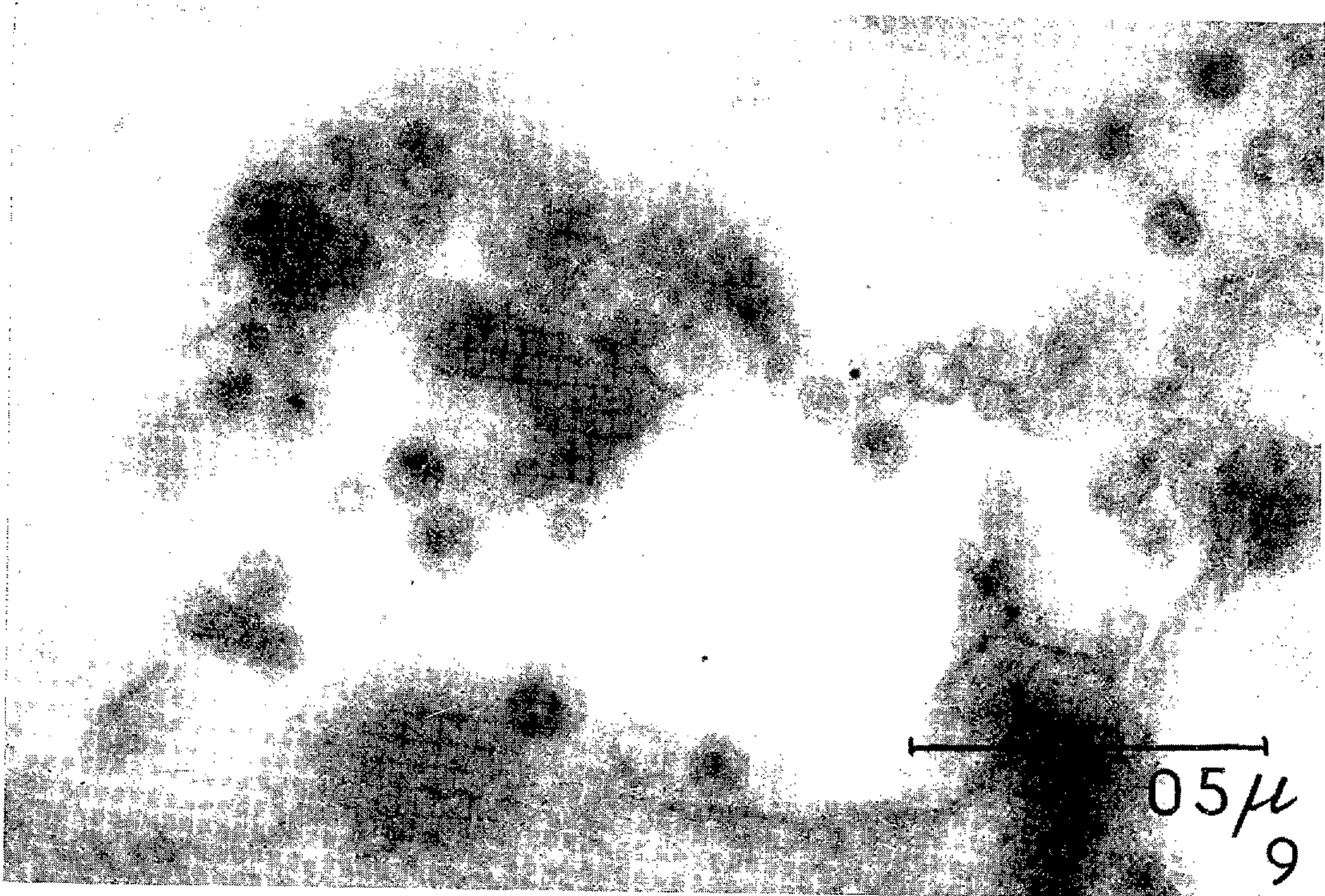

N
0 5 μ
4

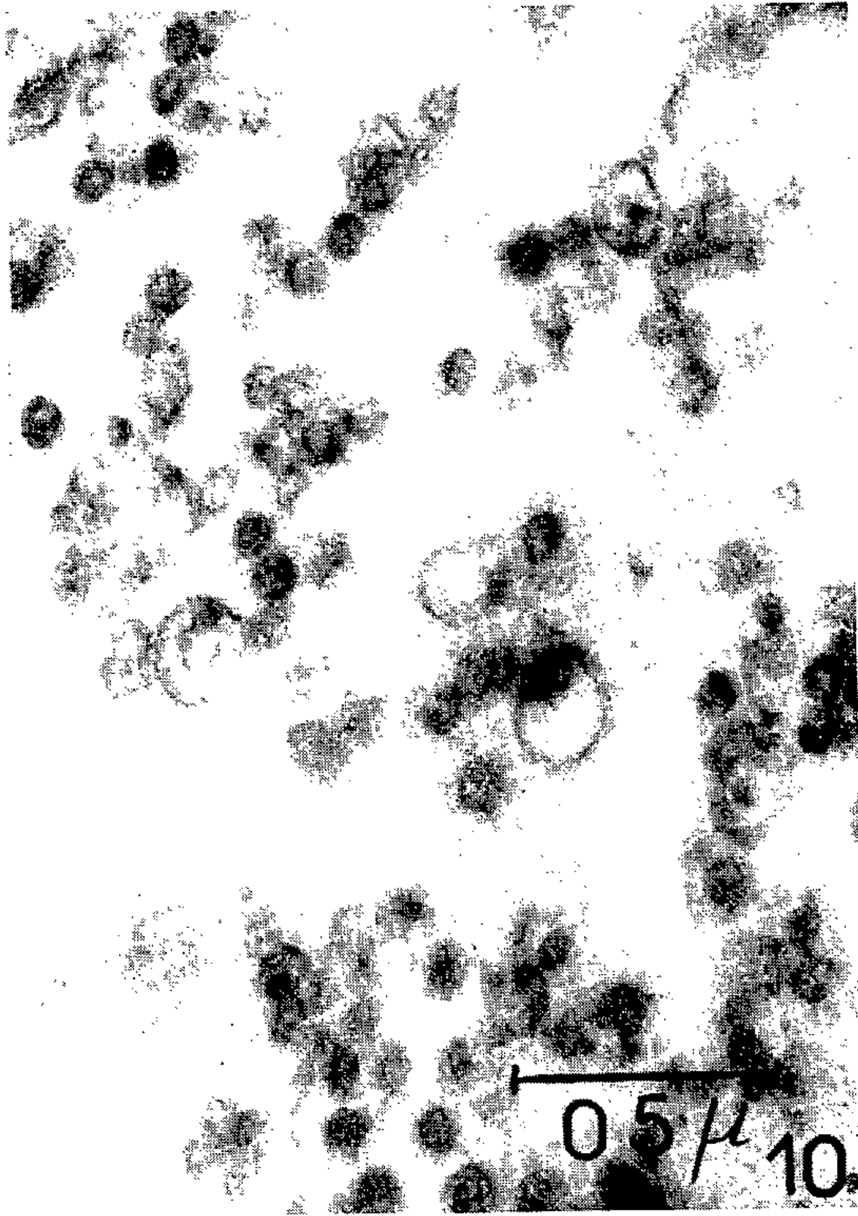

0 5 μ
5

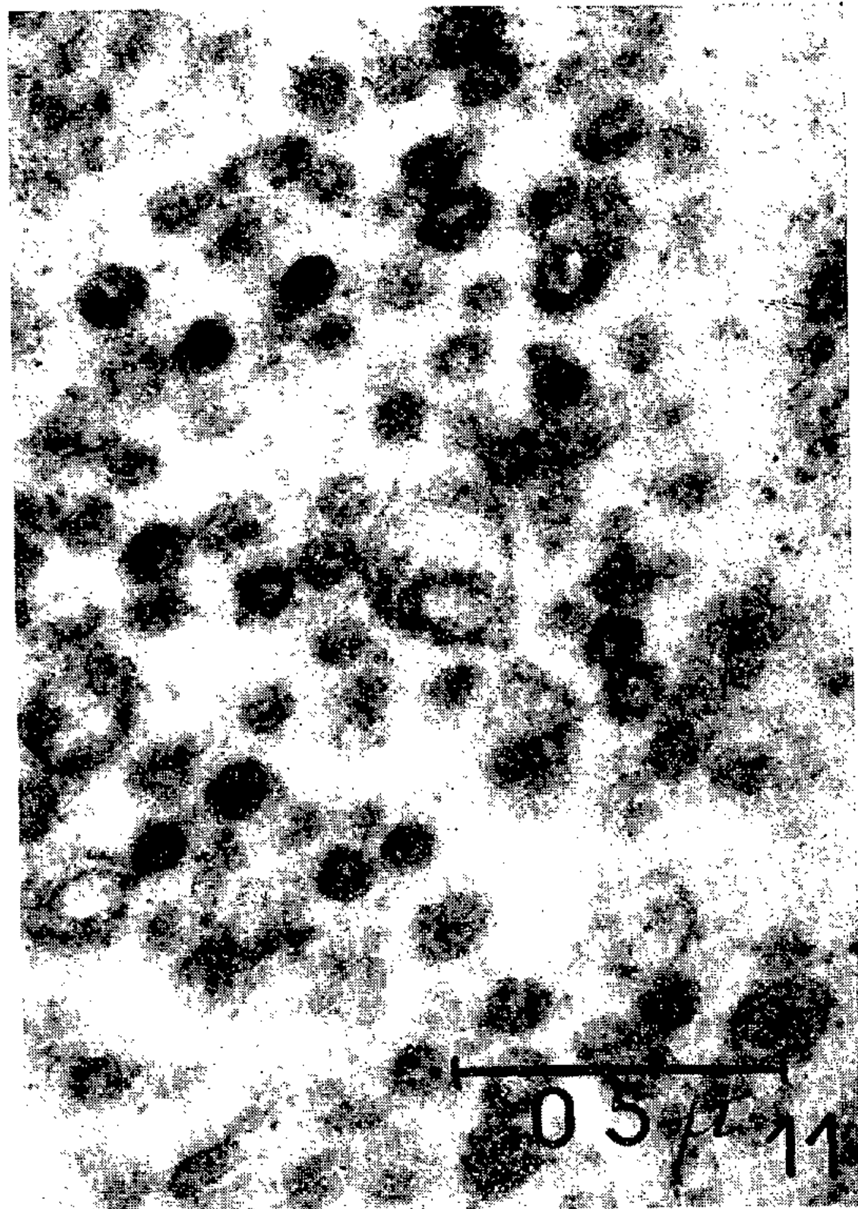

0 5 μ
6


0.5μ
N
7


0.5μ
8


0.5μ
9


0 5 μ
10


0 5 μ
11


0 5 μ
12


0 5 μ

([16]) U. Heine, A. Graffi, J. G. Helmcke et A. Randt, *Naturwissensch.*, 44, 1957, p. 449-450.

(Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine; et Cancer Research Unit, Veterans Aministration Hospital Bronx, New-York.)

CANCÉROLOGIE. — *Étude des propriétés métaplasiantes et oncogènes du virus choriotrope.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le virus choriotrope exerce vis-à-vis du système réticulo-endothélial embryonnaire du Poulet, un pouvoir métaplasiant et différenciateur, et vis-à-vis du système réticulo-endothélial différencié un pouvoir cancérigène.

L'inoculation du virus choriotrope à l'embryon de Poulet entraîne la métaplasie chondroïde du système réticulo-endothélial du foie. Une étude systématique de tous les organes a conduit à retrouver la formation du cartilage dans le *poumon* d'abord, où il se développe dans l'épaisseur des parois alvéolaires, dans le *rein* ensuite, où il dérive des cellules réticulo-endothéliales intertubulaires du mésonéphros. Jamais du cartilage n'a été retrouvé dans la rate, mais il a été vu dans des troncs veineux situés dans des replis mésentériques. Il en résulte, qu'à l'exception de celui de la rate, le *système endothélial tout entier* de l'embryon de Poulet est susceptible de subir une métaplasie chondroïde sous l'action du virus choriotrope.

Par contre, jamais une telle transformation ne s'observe après inoculation au poussin nouveau-né. Celle-ci donne toujours lieu, au bout d'un à deux mois, à des réticuloses malignes. Une étude systématique de la variation de la sensibilité du système réticulo-endothélial en fonction de l'âge de l'embryon, variant de 8 à 19 jours, conduit à la constatation que le virus inoculé jusqu'au 3e jour avant l'éclosion entraîne encore la mort du poussin au 5e jour après la naissance, avec des formations de cartilage dans les vaisseaux hépatiques. On en déduit que *seul le tissu réticulo-histiocytaire embryonnaire* est à même de répondre par une métaplasie chondroïde à la stimulation du virus choriotrope.

Cette observation est à rapprocher du fait que c'est vers le 19e jour que le tissu réticulo-endothélial acquiert la fonction d'élaborer des anticorps. Il semble donc qu'il perde simultanément un « état de compétence » qui le rendait apte à subir une transformation chondroïde, et qu'à partir de ce moment il subit, au lieu d'une métaplasie, une transformation cancéreuse, sous la forme de réticuloses et réticulo-endothélioses nodulaires ou diffuses.

Ce dernier point est confirmé par l'expérience suivante. Des fragments de foie infectés sont puissamment digérés par la trypsine afin de libérer les amas de cartilage inattaquables par l'enzyme et d'endommager suffi-

samment les cellules hépatiques et réticulo-endothéliales pour qu'en culture de tissus témoins, aucune croissance épithéliale ou conjonctive ne puisse encore se faire. Ce matériel, qui ne contient alors de viable que du cartilage et du virus, est injecté par voie intraveineuse à des poussins âgés de 5 à 15 jours. Ceux-ci succombent un à deux mois après, et l'on découvre alors dans le poumon, d'une part des petits amas de cartilage thrombosés dans les capillaires, ou survivant dans des suffusions hémorragiques et, d'autre part, une abondante réticulose pulmonaire qui a entraîné la mort. Jamais on n'observe que du cartilage se différencie *in situ*.

Cette série d'expériences conduit à la conclusion que : *Sous l'action du virus choriotrope le système réticulo-endothélial embryonnaire du Poulet subit une métaplasie chondroïde, le système réticulo-endothélial fonctionnel subit une cancérisation.*

Comme par ailleurs la métaplasie chondroïde induite par le virus choriotrope, se présente avec toutes les apparences d'un phénomène analogue à celui des « conversions bactériennes », tout se passe comme si la cancérisation du système réticulo-endothélial différencié, produite par le même virus, se présentait, elle aussi, comme une différenciation nouvelle surajoutée, se traduisant par une multiplication autonome et indéfinie, et consécutive à l'intégration d'un matériel désoxyribonucléïque viral exogène dans un génome cellulaire récepteur.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique, par l'organe de M. **Gustave Ribaud** remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Frédéric Joliot* :

En première ligne.............. M. **Pierre Auger**.
En deuxième ligne............. M. **Alfred Kastler**.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*........... MM. **Marcel Laporte**. **Jean Lecomte**. **René Lucas**. **Marcel Pauthenier**.

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Jean-Jacques Trillat** **Yves Le Grand**.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu en la prochaine séance.
La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JANVIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur la présence du Westphalien dans les massifs cristallins externes des Alpes françaises.* Note (*) de MM. **Léon Moret, Jean Haudour** et **Jean Sarrot-Reynauld.**

La découverte d'*Estheria Simoni* P. Pruvost dans les assises situées au mur de la formation productive de la Mure et de la série inférieure à *Mixoneura ovata* confirme la présence du Westphalien dans cette région où la transgression lacustre s'est manifestée bien avant les mouvements asturiens.

Au cours de ces dernières années nous avons insisté (1), (2), (3) sur l'existence dans les massifs cristallins externes des Alpes françaises et en particulier, dans la chaîne de Belledonne et le dôme de la Mure, d'une série carbonifère schisteuse riche en *Mixoneura* (*Imparipteris*) *ovata*. Cette série, déjà reconnue en certains points de ces massifs par P. Bertrand, a une extension considérable, mais elle ne doit pas être confondue avec la série houillère productive superposée d'âge stéphanien inférieur, dont elle est séparée par un conglomérat extrêmement important et dont la nature varie suivant celle du substratum. Marquant une reprise de la sédimentation après une érosion consécutive à des mouvements orogéniques, les éléments de ce conglomérat et sa pâte sont déterminés par la composition des terrains transgressés. En effet, sur le socle cristallophyllien les galets sont nombreux : micaschistes, gneiss, amphibolites tandis que la pâte est peu abondante; sur les assises inférieures du Houiller les galets de quartz et de schistes ou de grès houillers prédominent et la pâte schisteuse est très abondante.

L'âge stéphanien A ou B de la série productive a été établi d'une manière très nette par A. Bouroz et P. Corsin (4) et nos observations confirment ces résultats. Quant à l'âge de la série inférieure, il est westphalien D si

l'on s'en réfère aux définitions de P. Bertrand [5] pour qui cet étage est marqué par l'explosion du genre *Mixoneura* qui disparaît avec lui.

La flore fournie par ces assises est en effet caractérisée par la grande abondance des *Mixoneura* du groupe de l'*ovata* et des *Sphenophyllum majus* et *emarginatum*, par rapport aux espèces telles que *Pecopteris polymorpha*, *P. cyathea*, *P. arborescens*.

Ainsi donc, les mouvements responsables de la formation du conglomérat principal seraient asturiens et la transgression du Carbonifère sur le socle aurait bien débuté dans les massifs cristallins externes au Westphalien supérieur. La présence d'une brèche peu épaisse et à éléments relativement fins à la base de la série inférieure témoigne d'ailleurs d'une transgression pendant une période relativement calme du point de vue orogénique.

Cette brèche ainsi que les éléments de la série carbonifère inférieure, déjà signalés par P. Bertrand au Nord de Belledonne (région de Saint-Gervais-Chamonix) et dans le dôme de la Mure, ont pu être reconnus par nous : aux sommets de la Grande Lance de Domène et de la Grande Lauzière (massif de Belledonne); aux Sagnereaux (dôme de la Mure); au Travers-Banc des Merlins et à la galerie de la Faurie des Houillères du bassin du Dauphiné où la série schisto-gréseuse se complète même d'une petite couche de 15 cm de charbon à mur gréseux et toit de schistes noirs; à Saint-Barthélemy-de-Séchilienne, Oris-en-Rattier, Entraigues, Le Villard d'Entraigues, sur la bordure Est de la Matheysine; aux Rouchoux (montagnes de la Salette); à Aspres-les-Corps et à Beaufin au Sud du dôme de la Mure.

En dehors de la chaîne de Belledonne, ces niveaux à *Mixoneura* se retrouvent dans le massif des Grandes Rousses (le Chambon, arête Ouest du Grand Sauvage) et dans celui de l'Argentera-Mercantour (synclinaux de Férisson Montjoya, de Las Crottas, arêtes de Collet Rous et de Testa Marges).

En tous ces points, la composition lithologique et floristique est identique : série schisto-gréseuse entre deux niveaux conglomératiques où abondent presque uniquement les *Mixoneura* et les Sphénophyllées. Nous retrouvons donc là les caractères du Westphalien D de la Sarre-Lorraine qui avaient permis à P. Bertrand d'assimiler les assises de la Mure et du Gard à celles de la Sarre. Mais certaines de ces déterminations ont été contestées ultérieurement, ce qui pose le problème de la valeur des critères paléontologiques choisis. P. Bertrand rattachait, en effet, au Westphalien D les assises de Molières et le stérile de Gagnières dans le Gard en raison de l'abondance dans ce bassin de la flore à *Mixoneura* qui est associée à une faune limnique surtout riche en *Estheria cebennensis*. Mais P. Pruvost et P. Corsin [6] ont montré qu'étant donné la présence

de *Callipteridium* et l'absence des Marioptéridés au sein des flores de Molières et de celle de Gagnières, celles-ci appartenaient au Stéphanien inférieur. Pour eux la seule présence du genre *Mixoneura* en grande abondance ne suffirait pas à caractériser le Westphalien, les diverses formes : *ovata*, *sarana*, *flexuosa* et *neuropteroides* correspondant à une évolution dans le temps entre le Westphalien D et le Stéphanien A.

P. Pruvost et G. Waterlot ont par ailleurs admis (rapport inédit) que l'*Estheria cebennensis* a une extension verticale très importante et se rencontre du Westphalien D au Stéphanien moyen.

P. Guthörl [7] a toutefois montré qu'en Sarre le Westphalien D se caractérise par la présence presque exclusive de *Mixoneura ovata*, la disparition quasi totale des formes westphaliennes (Marioptéridés) et l'apparition en nombre limité de quelques espèces stéphaniennes. Cette composition est, selon H. Bode [8], celle du Westphalien D de toute l'Europe tandis qu'aux États-Unis la flore à *Mixoneura* se poursuivrait jusque dans le Stéphanien inférieur.

L'âge des assises du bassin du Gard est donc incertain, ce qui pourrait laisser planer un doute sur l'âge des séries réputées identiques si les corrélations paléontologiques entre le bassin du Gard et celui de la Mure n'étaient très problématiques tandis que celles de ce dernier bassin et celui de la Sarre-Lorraine sont plus probables.

La série productive de la Mure, très pauvre en *Mixoneura* est, en revanche, très riche en *Estheria cebennensis* qui s'y trouve associée à *Leaia Bœntschi* et *Antraconoia prolifera*, espèces typiquement stéphaniennes.

Cette faune à *Estheria cebennensis* et à *Leaia Bœntschi*, abondante dans les anthracites de Molières, permettrait donc peut-être de relier les assises inférieures du Gard et la série productive de la Mure (Stéphanien inférieur), mais la série inférieure à *Mixoneura* de la Mure, plus ancienne, semble bien être réellement westphalienne puisque sa composition correspond à celle du Westphalien D de la Sarre-Lorraine.

Dans le bassin houiller de la Mure, les assises à *Mixoneura* ne nous ont en effet jamais fourni d'*Estheria cebennensis*. Par contre, une heureuse découverte récente vient apporter une preuve de plus de l'existence du Westphalien dans les massifs cristallins externes des Alpes françaises et cela grâce à un sondage effectué par les Houillères du bassin du Dauphiné dans la zone située à l'Ouest des exploitations actuelles, sondage qui a recoupé sur une grande épaisseur les assises de la série inférieure. Ce sondage (S 581) foré horizontalement en direction de l'Ouest, à partir du Mur du cinquième pendage de la Grande Couche, au niveau 12, a rencontré au-delà de la faille Lory-Est et de la brèche de base de la série stéphanienne une puissante série de sédiments houillers verticaux qu'il

a traversés sur 300 m. Le sondage a été arrêté sans qu'on ait touché le socle cristallophyllien.

Les sédiments sont formés de schistes micacés présentant de loin en loin des passées plus gréseuses. Ces terrains sont très homogènes et renferment d'assez nombreuses empreintes de pinnules de *Mixoneura* ainsi que de nombreux *Sphenophyllum* des groupes de *Sphenophyllum majus* et de *Sph. emarginatum*. L'élément essentiel est la présence à 232 m, dans une carotte de sondage, de moules d'Estheries dont tous les caractères se rattachent à l'espèce *Estheria Simoni* P. Pruvost ([9]), ([10]) caractéristique de l'assise de Bruay, c'est-à-dire du Westphalien C du Nord-Pas-de-Calais.

En effet cette coquille subcirculaire dont une reproduction photographique sera publiée ultérieurement est identique aux figures concernant cette espèce, données par Van der Heide ([11]), E. Defrise-Gussenhoven et A. Pastiels ([12]). Elle peut se décrire, selon la diagnose de P. Pruvost, comme une coquille subcirculaire, peu allongée transversalement et montrant un limbe important dans la région marginale qui se raccorde régulièrement avec le bord antérieur et le bord postérieur. Il s'agirait du type cycladiforme où des côtes assez marquées, sauf dans la région marginale, viennent s'appuyer sur les filets et prennent une allure entrecroisée. Cet aspect est vraisemblablement exagéré par la dessiccation du test chitineux après la mort de l'animal. L'analogie de l'empreinte trouvée et des échantillons provenant de Meeuwen (Campine) et du faisceau de Wilhelmina, en particulier, est frappante.

Ainsi donc la découverte de ce nouveau fossile sous la série productive du dôme de la Mure et sous le conglomérat de base du Stéphanien (analogue à celui de Holz), confirme l'âge westphalien de ces assises, âge qui se dégageait déjà de l'ensemble de la flore recueillie.

On est donc en droit d'admettre que, si les sédiments carbonifères ont commencé à se déposer assez tôt dans la zone briançonnaise, la transgression lacustre s'est développée très vite, l'aire de sédimentation s'étendant peu à peu. Elle aurait même débordé au Westphalien moyen ou supérieur l'emplacement des massifs cristallins externes, ceci depuis la zone du Mont-Blanc jusqu'à celle de l'Argentera-Mercantour. La transgression sur le socle s'est poursuivie jusqu'à l'époque des mouvements asturiens dont les contre-coups se sont fait sentir dans les Alpes externes. Des inversions de reliefs ont alors provoqué un démantèlement énergique du Westphalien qui n'a subsisté que dans les zones déprimées. Peu à peu, la sédimentation s'est rétablie avec le dépôt des conglomérats qui marquent le début de la transgression stéphanienne dans la zone des massifs cristallins externes et l'analyse des faciès et leur répartition dans ces différentes zones montre bien que, durant le Carbonifère, l'aire de subsidence s'est déplacée des zones internes des Alpes vers les zones externes où le

Stéphanien est plus développé et où la formation de couches de charbon importantes et régulières semble avoir été plus générale.

(*) Séance du 5 janvier 1959.
(1) L. Moret, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1945, p. 58.
(2) J. Sarrot-Reynauld et J. Haudour, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2381.
(3) J. Haudour et J. Sarrot-Reynauld, 4e *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1958 (sous presse).
(4) A. Bouroz et P. Corsin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2035.
(5) P. Bertrand, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 331; 183, 1926, p. 1349; *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1937, p. 65.
(6) P. Pruvost et P. Corsin, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1284.
(7) P. Guthorl, 4e *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1958 (sous presse).
(8) H. Bode, 4e *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1958 (sous presse).
(9) P. Pruvost, *Mém. Carte géol. dét. France*, Paris, 1919.
(10) G. Waterlot, *Étude des Gîtes minéraux de France*, Lille, 1934.
(11) S. Van der Heide, *Mededelingen van de geologische Stichting*, série C IV 3, n° 5.
(12) E. Defrise, Gussenhoven et A. Pastiels, *Publ. Assoc. Études paléont. Houill.*, Bruxelles, n° 31, 1957.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble et Service géologique des Houillères du bassin du Dauphiné.)

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **André Danjon**, un volume des *Procès-verbaux des séances* du Comité international des Poids et Mesures dont il est le Président, 2e série, Tome 26-B : *Sessions de 1957 des Comités consultatifs*;

par M. **Henri Humbert**, deux fascicules de la *Flore de Madagascar et des Comores* qu'il dirige : 97e famille : *Connaracées ;* 158e famille : *Cornacées ;* 158e *bis* famille : *Alangiacées*, par Mlle Monique Keraudren.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Courrier** :

Problèmes de la vie, par Max Aron.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Physique en remplacement de M. *Frédéric Joliot*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour
Nombre de votants	66	66	67
	Nombre de suffrages		
M. Jean-Jacques Trillat	23	33	41
M. Pierre Auger	10	16	19
M. René Lucas	9	7	3
M. Yves Le Grand	8	2	1
M. Alfred Kastler	7	8	3
M. Jean Lecomte	6		
M. Marcel Pauthenier	3		

M. **Jean-Jacques Trillat**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **Georges Teissier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Maurice Caullery*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. *Catalogue général* des publications et une série de celles-ci ;

2° Les Conférences du Palais de la Découverte. *Aspects de la mathématisation*, par M. Georges Bouligand ;

3° id. *Une mécanique ondulatoire en mécanique rationnelle*, par M. Jean Loiseau ;

4° id. *L'épuration extra-rénale*, par M. Maurice Dérot ;

5° id. *Associations d'organes et de tumeurs en culture « in vitro »*, par M. Étienne Wolff ;

6° *Fonctionnement et protection des réseaux de transport d'électricité*. Leçons professées à l'École supérieure d'électricité, par Pierre Henriet. Préface de M. Pierre Ailleret ;

7° Claude Berge. *Théorie des graphes et ses applications ;*

8° Académie des sciences de Biélorussie. *Drevnepaleozoïskie otlojenija Belorussii* (*Sédiments paléozoïques anciens de la Biélorussie*), par A. S. Makhnatch ;

9° id. *Torfjano-bolotnye potchvy BSSR i ikh plodorodie* (*Les sols de tourbe et de marécage de la Biélorussie et leur fertilité*), par I. S. Lupinovitch et T. F. Golub ;

10° id. *Metody rastchetov osnovanii i fundamentov* (*Promychlennœ i grajdanskœ stroitel'stvo*) (*Méthodes de calculs des bases et fondations* (*Constructions industrielles et civiles*)), par E. F. Vinokurov ;

11° id. Institut de construction et d'architecture. *Sbornik nautchnykh rabot* (*Recueil de travaux scientifiques*), n° 1 ;

12° *Revista de la Universidad del Zulia* (Maracaibo). Segunda epoca. Ano 1, n° 1.

Il signale également plusieurs Ouvrages multicopiés :

1° Faculté des sciences de Paris. Mathématiques approfondies 1957-1958. *Fondements de la géométrie algébrique,* par CLAUDE CHEVALLEY;

2° id. Séminaire P. Dubreil, M.-L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot, 11e *année :* 1957-1958. *Algèbre et théorie des nombres.* Volumes I et II;

3° id. *Séminaire de mécanique analytique et de mécanique céleste* dirigé par Maurice Janet. 1re *année :* 1957-1958;

4° id. *Séminaire de théorie du potentiel* dirigé par Marcel Brelot et Gustave Choquet. 1re *année :* 1957;

5° École Normale Supérieure. Séminaire Henri Cartan. 9e *année :* 1956-1957. *Quelques questions de topologie;*

6° id. Séminaire C. Chevalley. 2e *année :* 1958. *Anneaux de Chow et applications.*

ALGÈBRE. — *Sur deux équations trinomes.* Note de M. **MAURICE PARODI**, présentée par M. Henri Villat.

1. Considérons l'équation entière

$$f(z) = z^n + a_{n-1}z + a_n = 0. \tag{1}$$

On sait que si

$$|a_{n-1}| > 1 + |a_n|, \tag{2}$$

cette équation possède une racine et une seule de module inférieur à l'unité. Nous nous proposons, sous l'hypothèse (2), de donner une expression de cette racine que nous désignerons par X.

On a, ainsi qu'il est connu,

$$X = \frac{1}{2\pi i}\int_{C\nearrow} z\frac{f'(z)}{f(z)}\,dz = \frac{1}{2\pi i}\int_{C\nearrow} z\,\frac{nz^{n-1} + a_{n-1}}{z^n + a_{n-1}z + a_n}\,dz, \tag{3}$$

l'intégrale étant prise dans le sens direct, le long du cercle unité C.

Or, la relation (3) peut se mettre sous la forme

$$X = \frac{1}{2\pi i}\,\frac{1}{a_{n-1}}\int_{C\nearrow}\frac{nz^{n-1} + a_{n-1}}{1 + \dfrac{a_n + z^n}{a_{n-1}z}}\,dz;$$

comme, sur le cercle unité C,

$$\left|\frac{a_n + z^n}{a_{n-1}z}\right| < 1,$$

il est légitime d'écrire

$$X = \frac{1}{2\pi i}\,\frac{1}{a_{n-1}}\int_{C\nearrow}(nz^{n-1} + a_{n-1})\left[1 - \frac{a_n + z^n}{a_{n-1}z} + \ldots + (-1)^k\frac{(a_n + z^n)^k}{a_{n-1}^k z^k} + \ldots\right]dz.$$

Le calcul montre que la plupart des intégrales s'évanouissent et, qu'en définitive, on a

$$X = \frac{n}{a_{n-1}} \left[(-1)^n \frac{a_n^n}{a_{n-1}^n} + (-1)^{2n} C_{2n}^1 \frac{a_n^{2n-1}}{a_{n-1}^{2n}} + (-1)^{3n} C_{3n}^2 \frac{a_n^{3n-2}}{a_{n-1}^{3n}} + \dots \right] + \left[-\frac{a_n}{a_{n-1}} + (-1)^{n+1} C_{n+1}^1 \frac{a_n^n}{a_{n-1}^{n+1}} + (-1)^{2n+1} C_{2n+1}^2 \frac{a_n^{2n-1}}{a_{n-1}^{2n+1}} + \dots \right].$$

Compte tenu de (2), il suffit dans bien des cas de calculer un petit nombre de termes des développements précédents, pour obtenir une valeur satisfaisante de X.

2. Soit l'équation entière

(4) $$z^n + a_1 z^{n-1} + a_n = 0.$$

Si

(5) $$|a_1| > 1 + |a_n|$$

cette équation possède une racine et une seule de module supérieur à l'unité, soit X′ cette racine; sa valeur est

$$X' = -a_1 - \sigma,$$

σ étant la somme des $(n-1)$ racines de (4) de module plus petit que l'unité.

Tout revient à calculer σ.

Or

$$\sigma = \frac{1}{2\pi i} \int_{C\nearrow} z \frac{n z^{n-1} + (n-1) a_1 z^{n-2}}{z^n + a_1 z^{n-1} + a^n} dz,$$

C étant le cercle unité décrit dans le sens direct.

Puisque, compte tenu de (5), on a sur le cercle unité C

$$\left| \frac{a_n + z^n}{a_1 z^{n-1}} \right| < 1,$$

on peut opérer comme plus haut. Tous calculs faits, après intégration du développement en série, il vient

$$\sigma = \frac{n}{a_1} \left[(-1)^n \frac{n a_n}{a_1} + C_{2n}^1 \frac{a_n^2}{a_1^{2n}} + (-1)^{3n} C_{3n}^2 \frac{a_n^3}{a_1^{3n}} + \dots \right] + (n-1) \left[-\frac{1}{a_1} + (-1)^{n+1} C_{n+1}^1 \frac{a_n}{a_1^{n-1}} + (-1)^{2n+1} C_{2n+1}^2 \frac{a_n^2}{a_1^{2n+1}} + (-1)^{3n+1} C_{3n+1}^3 \frac{a_n^3}{a_1^{3n+1}} + \dots \right].$$

Là encore, le calcul d'un petit nombre de termes des développements qui interviennent, conduit souvent à une évaluation suffisamment approchée de σ, donc de X′.

ALGÈBRE. — *Sur les sous-demi-groupes nets d'un côté, minimaux, d'un demi-groupe*. Note (*) de M. **Pierre Lefebvre**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un demi-groupe, les sous-demi-groupes nets à droite minimaux sont aussi des complexes nets à droite minimaux. La condition $sS=\{s\}$, $\forall s \in S$, est nécessaire et suffisante pour que le complexe net à droite S soit un sous-demi-groupe net à droite minimal. Un sous-demi-groupe net à droite minimal est l'ensemble des idempotents d'un idéal à gauche minimal ([2]).

1. Un complexe H d'un demi-groupe D est net à droite si $\forall a \in D$, $\exists x \in D$ vérifiant $ax \in H$. Un tel complexe est minimal s'il ne contient aucun complexe net à droite différent de H.

Nous étudions dans cette Note les relations entre deux propriétés *a priori* distinctes d'un sous-demi-groupe S de D.

(A) S est un sous-demi-groupe et un complexe net à droite minimal;

(B) S est un sous-demi-groupe net à droite minimal, c'est-à-dire ne contient aucun sous-demi-groupe net à droite différent de S.

Il est immédiat que (A) entraîne (B). Mais l'implication réciproque n'est pas évidente; nous démontrons qu'elle est vraie et nous en déduisons des conditions d'existence et la structure des sous-demi-groupes nets (à gauche ou à droite) minimaux de D.

Nous supposons que *le demi-groupe* D *est sans zéro,* les résultats étant autrement triviaux. Le cas avec zéro sera étudié ultérieurement.

Théorème 1 ([1]). — *Pour qu'un complexe net à droite* K *d'un demi-groupe* D *soit minimal, il faut et il suffit qu'on ait, pour tout* $k \in K$, $k(K \cdot\!\cdot k)=\{k\}$ *où* $K \cdot\!\cdot k$ *représente le résiduel à droite de* K *par un élément quelconque* $k \in K$.

Ce théorème et la relation $S \subseteq S \cdot\!\cdot s$, $\forall s \in S$, valable pour tout sous-demi-groupe S, entraînent :

Théorème 2. — *Si un sous-demi-groupe* S *d'un demi-groupe* D *est un complexe net à droite minimal, on a* $sS=\{s\}$, $\forall s \in S$ (*s est permis à droite dans* S).

Théorème 3. — *Si* S *est un complexe net à droite de* D, *et si* $\forall s \in S$, $sS=\{s\}$, S *est un sous-demi-groupe et un complexe net à droite minimal de* D, *et par conséquent un sous-demi-groupe net à droite minimal.*

On démontre que la condition $s(S \cdot\!\cdot s)=\{s\}$, $\forall s \in S$, est vérifiée en multipliant à gauche par s l'égalité $sx=s_1$; $s, s_1 \in S$, qui exprime que $x \in S \cdot\!\cdot s$.

2. Nous établissons dans ce paragraphe qu'un sous-demi-groupe net à droite minimal est un complexe net à droite minimal.

Lemme 1. — *Si un sous-demi-groupe* S *de* D *est sous-demi-groupe net à droite minimal, la division à gauche est possible dans* S.

s étant un élément quelconque de S, le sous-demi-groupe Ss est contenu dans S et est net à droite dans D; d'après l'hypothèse de minimalité, on a $Ss=S$, qui exprime que la division à gauche est possible dans S.

LEMME 2. — *Si un sous-demi-groupe de* D *est sous-demi-groupe net à droite minimal, et si* $ss_1 = s$ *pour un couple d'éléments* s, $s_1 \in S$, *on a* $s's_1 = s'$ *pour tout* $s' \in S$, *autrement dit* s_1 *est élément-unité à droite dans* S.

D'après le lemme 1, il existe $s'' \in S$ tel que $s''s = s'$. Multiplions à droite cette égalité par s_1 : nous obtenons $s's_1 = s''ss_1 = s''s = s'$.

THÉORÈME 4. — *Si un sous-demi-groupe* S *d'un demi-groupe* D *est sous-demi-groupe net à droite minimal, on* $sS = \{s\}$, $\forall s \in S$.

Soit s un élément quelconque de S; nous supposons : $sS \neq \{s\}$. Il existe donc un $s_1 \in S$ vérifiant $ss_1 \neq s$. Le complexe $S - s$ est net à droite ([1]). Nous avons l'alternative suivante : ou bien (A_1) *Pour tout* $s_1 \in S$ *on a* $ss_1 \neq s$; ou bien (A_2) *Il existe* $s_1 \in S$ *tel que* $ss_1 = s$. Nous montrons que, dans chaque cas, on arrive à une contradiction, en construisant un sous-demi-groupe net à droite strictement contenu dans S.

(A_1) *Pour tout* $s_1 \in S$ *on a* $ss_1 \neq s$. Si $S - s$, net à droite, est un sous-demi-groupe, la contradiction est établie. Sinon, il existe dans $S - s$ deux éléments s_0, s'_0 vérifiant $s_0 s'_0 = s$. Soit S^* l'ensemble des éléments $s^* \in S$ vérifiant la condition : $s^* s_1 \neq s$ pour tout $s_1 \in S$. On montre successivement que S^* n'est pas vide, que c'est un sous-demi-groupe, que S^* n'est pas égal à S, que S^* est net à droite. La contradiction avec l'hypothèse de minimalité est alors établie.

(A_2) *Il existe* $s_1 \in S$ *vérifiant* $ss_1 = s$. Soit S_1 l'ensemble des éléments $s_1 \in S$ tels que $ss_1 = s$; on montre, comme en (A_1), que S_1, non vide, est un sous-demi-groupe net à droite dans D, strictement contenu dans S.

COROLLAIRE 1. — *Tout sous-demi-groupe net à droite minimal est un complexe net à droite minimal.*

COROLLAIRE 2. — *Pour qu'un complexe net à droite* K *d'un demi-groupe* D *soit un sous-demi-groupe net à droite minimal, il faut et il suffit que l'on ait* $kK = \{k\}$ *pour tout* $k \in K$.

3. Nous supposons dans ce paragraphe que D contient à la fois des complexes nets à droites minimaux et des complexes nets à gauche minimaux. Nous connaissons alors ([2]) la structure du sous demi-groupe N, réunion commune des complexes nets (à gauche ou à droite) minimaux. C'est un demi-groupe complètement simple ([3]) somme des idéaux (à gauche ou à droite) minimaux de D. N est aussi somme de groupes isomorphes que nous représenterons par $G_{i,j}$ $i \in I$; $j \in J$; I, J ensembles d'indices. Tout idéal à gauche minimal L_j et tout idéal à droite R_i peuvent être représentés par

$$L_j = \sum_{i \in I} G_{i,j}, \qquad R_i = \sum_{j \in J} G_{i,j} \qquad \text{et} \qquad N = \sum_{j \in J} L_j = \sum_{i \in I} R_i = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} G_{i,j}$$

LEMME 3. — *Tout sous-demi-groupe net à droite minimal* S *est contenu dans un idéal à gauche minimal de* D, *unique.*

S, complexe net à droite minimal, est contenu dans N. S coupe au moins un

idéal à gauche minimal L_j. Soit $s \in S \cap L_j$; on a $Ss \subseteq L_j$ et $Ss = S$ d'après le lemme 1 ; d'où $S \subseteq L_j$. L'unicité résulte du fait que les L_j sont disjoints.

THÉORÈME 5. — *Un sous-demi-groupe net à droite minimal* S *de* D *est l'ensemble des idempotents de l'idéal à gauche le contenant.*

Soit $E = \{e_{i,j}\}_{i \in I}$ l'ensemble des idempotents de l'idéal à gauche minimal L_j contenant S. La relation $sS = \{s\}$, $\forall s \in S$, entraîne que tous les éléments de S sont idempotents, d'où $S \subseteq E$. On montre ensuite que E est un sous-demi-groupe et un complexe net à droite minimal, donc un sous-demi-groupe net à droite minimal, d'où $S = E$.

4. Nous démontrons maintenant que, réciproquement :

THÉORÈME 6. — *Si un demi-groupe* D *contient des sous-demi-groupes nets à droite minimaux, il contient à la fois des complexes nets à droite minimaux et des complexes nets à gauche minimaux.*

Il suffit de démontrer que D contient des idéaux à gauche minimaux. Un sous-demi-groupe net à droite minimal S est un ensemble d'idempotents contenu dans la réunion des idéaux à droite minimaux ([2]). Donc tout idéal à droite minimal de D contient au moins un idempotent. Ce qui entraîne ([4]) l'existence d'idéaux à gauche minimaux.

5. Les résultats des paragraphes 3 et 4 permettent finalement d'énoncer :

THÉORÈME 7. — *Pour qu'un demi-groupe contienne des sous-demi-groupes nets d'un côté minimaux, il faut et il suffit qu'il admette des complexes nets à droite minimaux et des complexes nets à gauche minimaux.*

Le théorème 5 donne la structure d'un sous-demi-groupe net à droite minimal. On voit en outre que le nombre (cardinal) des sous-demi-groupes nets à droite minimaux, par exemple, est égal à celui des idéaux à gauche minimaux, qui est aussi celui des éléments d'un complexe net à gauche minimal. On a évidemment les résultats symétriques.

Remarque. — Dans un homogroupe, N est un groupe : donc un homogroupe possède un seul sous-demi-groupe net minimal, qui est l'élément-unité de N, élément unitif ([5]) de l'homogroupe.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) P. DUBREIL, *Quelques problèmes d'Algèbre liés à la Théorie des demi-groupes. Colloque d'Algèbre supérieure*, Bruxelles, 1956.

(2) P. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 393.

(3) D. REES, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 387-400.

(4) S. SCHWARZ, *Czechoslovak Math. J.*, 76, 1951, p. 41-53.

(5) G. THIERRIN, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 83, 1955, p. 103-159.

TOPOLOGIE. — *Pyramides topologiques. Applications à l'analyse.* Note de Mlle **ANDRÉE BASTIANI**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition des pyramides topologiques, étude particulière dans le cas d'un espace vectoriel topologique muni d'une base topologique et applications à l'analyse.

Soit E un espace vectoriel topologique.

Définition 1. — Une *pyramide topologique* P de E est l'adhérence pour la topologie donnée sur E d'une pyramide convexe (¹) de E (pour la topologie fine sur E).

En particulier, toute pyramide convexe est une pyramide topologique pour toutes les topologies plus fines que la topologie localement convexe la moins fine qui rend les formes linéaires continues.

1. *Pseudo-bases algébriques.* — Soit Ω une famille de formes linéaires définies sur un espace vectoriel E.

Définition 1. — Une famille de formes linéaires est *incompatible* si o est le seul vecteur qui annule toutes les formes.

Définition 2. — Une famille (ω_i) de formes linéaires est *irréductible* s'il existe $x \in E$ et un indice i_0 tels que $\langle x, \omega_{i_0} \rangle \neq 0$ et $\langle x, \omega_i \rangle = 0$ pour tout $i \neq i_0$.

Définition 3. — Deux familles de formes linéaires sont *équivalentes* si les vecteurs qui annulent toutes les formes de chaque famille coïncident.

A une famille de formes linéaires (ω_i), $i \in I$, incompatible et irréductible, est associée la famille des vecteurs (e_i) tels que

$$\langle e_i, \omega_i \rangle = 1,$$
$$\langle e_i, \omega_j \rangle = 0 \qquad (j \neq i,\ i \in I).$$

Une telle famille de vecteurs sera appelée *pseudo-base* associée à la famille Ω.

On peut se demander si de toute famille de formes on peut extraire une famille irréductible équivalente; la réponse est négative comme le montre l'exemple suivant :

Soit E un espace vectoriel de dimension infinie ayant une base algébrique (P_n) où $n = 1, 2, \ldots$; la famille des formes linéaires f_i sur E telles que

$$\langle P_n, f_i \rangle = (\mu_i)^n \qquad (i = 1, 2, \ldots, \mu_i \neq \mu_j \text{ si } i \neq j),$$

est une famille incompatible qui ne contient aucune famille incompatible et irréductible équivalente.

2. *Pseudo-bases et bases topologiques.* — Soit E un espace vectoriel topologique. On dit qu'une famille (e_i), $i \in I$, d'éléments de E est une *pseudo-base topologique* si elle peut s'identifier à la pseudo-base associée à une famille Ω, (ω_i) $i \in I$, de formes linéaires *continues* sur E.

A tout point x de E, on associera les nombres $x_i = \langle x, \omega_i \rangle$ qui seront appelés ses *coordonnées*. Deux points différents auront des coordonnées différentes. Une pseudo-base topologique n'est pas nécessairement un système total (²).

Soit (e_i) une pseudo-base de E; E′ le sous-espace vectoriel engendré par les vecteurs (e_i); S′ le cône convexe engendré par ces mêmes vecteurs, S l'ensemble des points x tels que

$$\langle x, \omega_i \rangle \geq 0 \qquad \text{pour tout } i \in I,$$

S est un cône fermé qui contient l'adhérence de S' et S' est une pyramide simpliciale de E'.

Définition 2. — On appelle *base topologique* de E toute pseudo-base topologique (e_i) telle que pour tout point $x \in E$ la famille $(x_i e_i)$ soit sommable et ait pour somme x.

Il en résulte que toute base topologique est une famille totale et que toute égalité $\sum a_i e_i = \sum x_i e_i$ entraîne $a_i = x_i$ pour tout i.

Proposition. — *Dans tout espace vectoriel métrisable, il y a identité entre les bases topologiques et les familles qui sont totales et topologiquement libres* ([2]).

Exemples. — Toute base algébrique est une base topologique pour la topologie fine. Dans un espace de Hilbert, toute base orthonormale est une base topologique.

Si une pseudo-base topologique (e_i) est une base topologique, S est l'adhérence de S'; c'est donc une pyramide topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes, que nous appellerons *pyramide simpliciale topologique*. En général, S n'est pas une pyramide convexe.

Théorème. — *Tout point de* S' *a la même facette dans* S *et dans* S'; *en particulier les arêtes de* S' *sont arêtes de* S. *Le sous-espace fermé engendré par la facette d'un point x quelconque de* S *est l'intersection des hyperplans :*

$$\langle x, \omega_i \rangle = 0$$

qui le contiennent.

Corollaire. — *Toute pyramide topologique, adhérence d'une pyramide convexe contenue dans* S' *est l'enveloppe convexe fermée de l'ensemble de ses arêtes.*

3. *Théorème fondamental et théorème de Rosenbloom généralisé.* — Supposons maintenant que $(e_i)i \in I$ soit une base topologique d'un espace vectoriel topologique E.

Théorème. — *Soit* $C = H \cap S$, *où* H *est un sous-espace fermé de codimension finie; soit* $C' = H \cap S'$; *alors :* $C = \overline{C'}$; C *est une pyramide topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes; celles-ci sont les arêtes de* C'. *De plus l'intersection de* C *et d'une famille finie de demi-espaces est une pyramide topologique* C_1, *adhérence de l'intersection* C'_1 *de la famille des demi-espaces avec* C'; C_1 *est l'enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes, lesquelles sont contenues dans* C'_1.

Démonstration. — On utilisera le fait que tout sous-espace fermé d'appui extrême de S est l'intersection d'hyperplans :

$$\langle x, \omega_j \rangle = 0 \qquad (j \in J \subset I).$$

Remarque. — Il serait intéressant de démontrer la conjecture suivante : si H est l'adhérence d'un sous-espace de E', alors $\overline{S' \cap H} = S \cap H$.

Du théorème précédent, on déduit :

Corollaire (*Théorème de Rosenbloom généralisé*). — *Si l'ensemble* P, *intersection de* S *et de l'ensemble des* x *tels que*

$$\langle x, f_i \rangle = a_i \qquad (1 \leq i \leq k),$$
$$\langle x, f_i \rangle \geq a_i \qquad (k < i \leq m)$$

est pseudo-borné, c'est un polyèdre topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses points extrémaux, lesquels ont au plus m *coordonnées différentes de zéro.*

Ce corollaire a été démontré dans le cas de l'espace des séries absolument sommables $L^1(N)$ par Rosenbloom (³), sans considération de polyèdres ni de pyramides.

Corollaire. — *Si* P *est défini comme dans le corollaire précédent, il contient toujours un point extrémal même s'il n'est pas pseudo-borné.*

4. *Applications des théorèmes précédents.* — Le théorème précédent a de nombreuses conséquences ; dans les espaces de Hilbert, il conduit à des résultats relatifs aux développements de fonctions ; en particulier il permet de retrouver des théorèmes analogues à ceux de Bernstein sur les fonctions périodiques.

Indiquons seulement à titre d'exemple des problèmes qu'on peut résoudre de cette manière sur les fonctions analytiques :

Soit E l'espace des fonctions analytiques sur [o, 1[qui possèdent un prolongement analytique sur le disque ouvert $|z| < 1$; munissons E de la topologie de la convergence uniforme sur tout compact pour les fonctions et toutes leurs dérivées ; les fonctions x^n forment une base topologique de E. Soit S l'ensemble des fonctions analytiques réelles absolument monotones sur [o, 1[; S' sera l'ensemble des polynomes à coefficients positifs. Il existe de nombreuses formes linéaires continues sur E ; en particulier toute distribution (au sens de L. Schwartz) à support compact contenu dans [o, 1[induit une forme linéaire continue sur E. L'ensemble des fonctions de S qui annulent un nombre fini de telles formes T_i est une pyramide topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes, lesquelles correspondent à des polynomes. L'intersection de cette pyramide avec une famille finie de sous-espaces :

$$T_\alpha(f) \leq c_\alpha$$

sera un polyèdre topologique. Toute forme linéaire continue qui atteint son extremum sur un tel polyèdre l'atteint en un polynome.

(¹) *Voir* A. Bastiani, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1943 et *Séminaire Ehresmann*, 1957-1958, p. 19-01-19-46.

(²) Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, chap. I-II-III.

(³) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 1951-1952.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Développements sur une théorie axiomatique des fonctions surharmoniques.* Note de Mme **Rose-Marie Hervé**, présentée par M. Paul Montel.

On poursuit l'étude axiomatique de M. Brelot [1], en donnant un théorème d'approximation des fonctions continues par des différences de potentiels finis continus, et un théorème de décomposition des fonctions surharmoniques; cela permet d'étendre des résultats de la théorie classique et, en particulier, de montrer que tout potentiel extrémal a un support ponctuel.

Nous reprenons l'axiomatique de M. Brelot, en supposant l'espace Ω à base dénombrable, les axiomes 1, 2, 3, 4' [2], et l'existence d'un potentiel >0 dans Ω (donc d'un potentiel fini continu $p_0>0$ dans Ω).

I. 1. Soit C (resp. C^+) l'ensemble des fonctions finies (resp. finies ≥ 0), continues dans Ω, à support compact; H (resp. H^+) l'ensemble des différences (resp. différences ≥ 0) de deux potentiels finis continus dans Ω, égaux en dehors d'un compact.

Lemme 1. — *Toute fonction continue sur un compact de Ω peut être approchée, uniformément sur ce compact, par des différences de deux potentiels finis continus dans Ω.*

C'est une application du théorème de Stone, basée sur le fait suivant : si u est une différence de deux potentiels, même quelconques, et alors définie q-p dans Ω, u^+, u^- et $|u|$ sont de même nature [3].

Lemme 2. — *Étant donné un compact $K\subset\Omega$ et un voisinage ω de K, on peut trouver $u\in H^+$, nul hors de ω, $u>0$ sur K.*

On applique le lemme 1 (Note IV) à un ouvert convenable de ω.

Théorème 1. — *Étant donné $f\in C^+$, nul hors du compact K, un voisinage ω de K et $\varepsilon>0$, il existe $u\in H^+$, nul hors de ω, tel que $|u-f|<\varepsilon$ dans Ω.*

Application au problème de Dirichlet. — Comme dans le cas classique, on en déduit un théorème de résolutivité déjà obtenu autrement (Note IV) : Soit un ouvert $\omega\subset\overline{\omega}\subset\Omega$; si f est finie continue sur $\overset{*}{\omega}$, $\underline{H}_f^\omega=\overline{H}_f^\omega$.

2. Lemme 3. — *$\hat{R}_v^E$ est fonction additive de v.*

Théorème 2. — *Étant donné un ensemble E et un point x, il existe une mesure de Radon $\mu_x^E>0$ sur Ω, telle que pour toute fonction v surharmonique ≥ 0 dans Ω :*

$$\hat{R}_v^E(x)=\int v\,d\mu_x^E.$$

Le théorème 1 montre que H est un sous-espace positivement riche de C. x étant fixé dans Ω, et $p-p'$ décrivant H, $\hat{R}_p^E(x)-\hat{R}_{p'}^E(x)$ est une forme linéaire définie dans H, et ≥ 0 dans H^+. Elle est donc prolongeable, de façon

unique, suivant une mesure $>$ o de Radon, μ_x^E sur Ω, et

$$\hat{R}_p^E(x) - \hat{R}_{p'}^E(x) = \int (p - p')\, d\mu_x^E.$$

3. Lemme 4. — *Il existe une fonction surharmonique* $V > 0$ *et continue dans* Ω, *telle que, pour tout* $y \in \Omega$, *l'effilement d'un ensemble* E *au point* y *soit équivalent à* $\hat{R}_V^E(y) < V(y)$.

Théorème 3. — *L'ensemble des points de* Ω *où un ensemble* E *est effilé est un* F_σ *de* μ_x^E*-mesure nulle, quel que soit* $x \in \Omega$.

Lemme 5. — *Soit* P *un potentiel fini continu dans* Ω, p *un potentiel* $\leqq$ P *dans* Ω, *et* A *l'ensemble où* $p = P$. *Alors, pour tout ensemble* $E \supset \complement A$: $\hat{R}_p^E = \hat{R}_p^E$ *dans* A.

Théorème 4. — *L'ensemble des points de* Ω, *autres que* x, *où* $\complement$ E *est effilé, est de* μ_x^E*-mesure nulle, quel que soit* $x \in \Omega$ ([4]).

4. Remplaçons, dans ce paragraphe, l'axiome 3 par l'axiome 3', ce qui permet de donner une représentation intégrale unique des potentiels : $p(x) = \int w(x)\, d\nu_p(w)$, où ν_p est une mesure $>$ o de Radon sur $\mathcal{E}^+_{x_0,\omega_0}$, portée par les potentiels extrémaux, et qu'on appellera mesure associée à p.

Théorème 5. — *Soit* p *un potentiel, dont la mesure associée est* ν_p; *alors*

$$\hat{R}_p^E(x) = \int \hat{R}_w^E(x)\, d\nu_p(w).$$

Cela résulte du théorème 2 et de la semi-continuité inférieure de $(w, x) \to w(x)$ dans $\mathcal{E}^+_{x_0,\omega_0} \times \Omega$.

II. 1. Théorème 6. — *Étant donné une fonction* v *surharmonique* $>$ o *dans* Ω *et un ouvert* $\omega \subset \Omega$, *il existe deux fonctions* w *et* w', *surharmoniques* $\geqq$ o *dans* Ω, w *harmonique dans* $\complement \overline{\omega}$, w' *harmonique dans* ω, *et telles que* $v = w + w'$.

w est l'enveloppe inférieure des fonctions u, surharmoniques $\geqq$ o et $\leqq v$ dans Ω, auxquelles correspond une fonction $\tilde{u}$ sous harmonique dans ω, satisfaisant à $u + \tilde{u} = v$ dans ω.

2. Théorème 7. — *Tout potentiel extrémal a un support ponctuel.*

En effet, si le support d'un potentiel p contient deux points distincts, x_1 et x_2, le théorème 6, appliqué à un ouvert $\omega \ni x_1$, $\overline{\omega} \not\ni x_2$, prouve l'existence de deux potentiels $>$ o, non proportionnels, p_1 et p_2, tels que $p = p_1 + p_2$.

Remarque. — Pour tout $y \in \Omega$, il existe au moins un potentiel de support y, à condition de remplacer l'axiome 3 par l'axiome 3' dans le cas où y est polaire. Si y est non polaire, ce potentiel peut être choisi continu dans Ω, et alors tout autre potentiel de support y, borné supérieurement au voisinage de y, lui est proportionnel; on désigne par p_y le potentiel de support y non polaire, continu dans Ω, égal à 1 au point $x_0 \in \Omega$.

3. LEMME 6. — *Soit v un potentiel > 0, localement borné dans Ω, et ω_n un système fondamental de voisinages de y formé d'ouverts décroissants. Soit $v = v_n + v'_n$, où v_n et v'_n sont deux potentiels ≥ 0, v_n harmonique dans $\complement \overline{\omega}_n$ et v'_n harmonique dans ω_n. Alors :*

1° *si y est polaire, $v_n \searrow 0$;*

2° *si y est non polaire, $v_n \searrow k p_y$, k nombre ≥ 0.*

THÉORÈME 8. — *Soit E un ensemble effilé au point $y \in \overline{E} - E$; il existe une fonction surharmonique $v > 0$ dans Ω, telle que $v(y)$ soit finie et $\lim_{\substack{x \to y \\ x \in E}} v(x) = +\infty$.*

4. LEMME 7. — *Étant donné v surharmonique > 0 dans un ouvert $\omega \subset \Omega$, et un compact $K \subset \omega$, il existe deux potentiels, q et q', dans Ω, q' fini continu dans Ω, tels que $q = v + q'$ dans K.*

THÉORÈME 9. — *Étant donné v surharmonique dans un ouvert $\omega \subset \Omega$, et un ouvert $\omega' \subset \overline{\omega}' \subset \omega$, il existe un potentiel p dans Ω, harmonique dans $\complement \overline{\omega}'$, et une fonction h harmonique dans ω', tels que, dans ω' : $p = v + h$.*

p est l'enveloppe inférieure des fonctions w surharmoniques > 0 dans Ω, et auxquelles on peut associer une fonction w' surharmonique ≥ 0 dans ω', satisfaisant à $w = v + w'$ dans ω'.

(1) M. BRELOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1688 (Note I); 246, 1958, p. 2334 (Note II); 246, 1958, p. 2709 (Note III); M. BRELOT et R.-M. HERVÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1956 (Note IV).

(2) M. Brelot me signale avoir démontré que, sous les hypothèses 1, 2, 3 et Ω à base dénombrable, l'axiome 4' est *équivalent* au théorème de convergence (th. 3, Note III) et que, par conséquent, en utilisant par exemple le théorème 9 de la présente Note, l'axiome 4', lorsque Ω est à base dénombrable, possède le caractère local, tout comme les autres axiomes, 3' compris.

(3) Résultat connu dans le cas classique (M. BRELOT, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 19) et dont une démonstration de Deny s'applique ici.

(4) Résultat connu dans le cas classique (M. BRELOT, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 19).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un paradoxe de la théorie des ensembles aléatoires.* Note (*) de M. **PAUL LÉVY**, présentée par M. Maurice Fréchet.

X étant une variable aléatoire à valeurs x dans un espace Ω, et $y = f(x)$ une fonction à valeurs dans un espace Ω^*, il peut arriver que $Y = f(X)$ dépende d'une loi continue, et telle cependant que, pour aucun ensemble $E^* \subset \Omega^*$, $\Pr(Y \in E^*)$ ne soit à la fois bien défini, > 0 et < 1. Des exemples, dans lesquels les Y sont des ensembles aléatoires montrent qu'on ne saurait éviter l'étude de ces éléments aléatoires.

1. Soient $C = C(x)$ l'ensemble des nombres $x' \in (0, 1)$ tels que $x' - x$ soit rationnel, et $y = f(x)$ une fonction à valeurs dans un espace Ω^*, telle qu'il y

ait une correspondance biunivoque entre les $y \in \Omega^*$ et les ensembles C. A chaque ensemble $E^* \subset \Omega^*$ correspond un ensemble $E \subset (0,1)$, réunion des C qui correspondent aux $y \in E^*$, et $f(x) \in E^*$ équivaut à $x \in E$. Or un ensemble E, réunion des classes C, et mesurable, ne peut pas avoir une mesure autre que 0 ou 1. On en déduit :

Théorème. — *Si X est une variable aléatoire, à valeurs $x \in (0,1)$, et dépendant d'une loi absolument continue, $Y = f(X)$ dépend d'une loi continue* (1)*; pourtant, pour aucun ensemble $E^* \subset \Omega^*$, $\Pr(Y \in E^*)$ ne peut être à la fois bien défini, > 0 et < 1.*

Si, pour fixer les idées, X est uniformément réparti dans (0, 1), on ne peut pas parler de la loi conditionnelle de X quand Y est connu. Toutes les valeurs d'un ensemble dénombrable apparaîtraient comme également probables, ce qui est impossible. Cette remarque montre bien le caractère tout à fait spécial d'un élément aléatoire tel que Y, bien qu'il soit une fonction certaine de X.

2. Plus généralement, soit X une variable aléatoire à valeurs x dans un espace Ω, et une division de Ω en ensembles disjoints C. Soit $y = f(x)$ une fonction à valeurs dans un espace Ω^*, constante dans chaque C, et établissant une correspondance biunivoque entre les C et les $y \in \Omega^*$. Supposons que $\Pr(X \in C) = 0$ pour tous les C, et que, si une réunion $E \subset \Omega$ d'ensembles C a une probabilité bien définie P(E) de contenir X, P(E) ne puisse pas être compris entre 0 et 1. A l'ensemble E correspond dans Ω^* un ensemble E^* réunion des $y = f(x)$ pour lesquels $x \in E$, et, si $Y = f(X)$, $Q(E^*) = \Pr(Y \in E^*)$ n'est autre que P(E). Donc Y dépend d'une loi continue, et la famille borélienne complète B^* d'ensembles E^* pour lesquels $Q(E^*)$ est défini ne comprend que les ensembles annulant $Q(E^*)$ et leurs compléments.

L'axiomatique de Kolmogorov conduit à considérer Y comme défini si l'on se donne Ω^* et la famille B_0^* des $E^* \subset \Omega^*$ pour lesquels $Q(E^*) = 0$. A cela près qu'on peut retrancher de Ω^* un $E^* \in B_0^*$, y ajouter un ensemble auquel on attribuera une probabilité nulle, et réduire B_0^* à une base à partir de laquelle cette famille borélienne complète puisse être reconstituée, cette définition est unique, et permet de reconnaître si $Y_1 = f_1(X_1)$ et $Y_2 = f_2(X_2)$ sont *équivalents en loi* (not. $Y_1 \overset{l}{=} Y_2$).

Il peut paraître paradoxal de définir une loi continue par la seule donnée des ensembles de probabilité nulle. Il semble que ce paradoxe doive être accepté. Il y a tout de même intérêt à reconnaître si l'équivalence de Y_1 et Y_2 peut être *vérifiée* d'une manière plus concrète. Tel sera le cas si l'on peut établir entre X_1 et X_2 une corrélation telle que $\Pr(Y_1 = Y_2) = 1$.

3. Un exemple remarquable d'élément aléatoire du type considéré s'obtient en prenant pour X une suite $\{U_n\}$ de variables aléatoires indépendantes réelles choisies d'après une loi continue $\mathcal{L}$, et pour C l'ensemble des X déduits de l'un d'eux par une permutation quelconque des U_n. Alors $Y = f(X)$ sera l'ensemble des U_n, considéré indépendamment de leur ordre.

Si $Y^{(1)}, Y^{(2)}, \ldots, Y^{(p)}, \ldots$, sont des déterminations indépendantes de Y (la loi $\mathcal{L}$ ne dépendant pas de p), ces ensembles sont presque sûrement disjoints, et cependant leur réunion est une nouvelle réalisation de Y ; elle est équivalente en loi à chacun des $Y^{(p)}$. Cette équivalence est aisément vérifiable. Ainsi le tout n'est pas plus que la partie.

Considérons deux lois $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$, dont les fonctions de répartition $F_1(u)$ et $F_2(u)$, toutes les deux continues, croissent sur le même ensemble, c'est-à-dire qu'il y a une correspondance biunivoque entre $F_1(u)$ et $F_2(u)$. Elles conduisent à définir deux éléments aléatoires Y_1 et Y_2. Il semble bien que ces éléments soient toujours équivalents en loi. En tout cas cette équivalence est vérifiable si l'axe des u est une réunion d'intervalles dans chacun desquels la relation entre $F_1(u)$ et $F_2(u)$ est linéaire, et aussi s'il l'est seulement à un ensemble près sur lequel les variations de $F_1(u)$ et $F_2(u)$ soient nulles.

4. Supposons maintenant que, pour définir la loi $\mathcal{L}$, on décompose l'axe des u en intervalles i_n dans chacun desquels la densité de probabilité ait une valeur constante $\mu_n > 0$. On vérifie aisément que l'ensemble Y ainsi obtenu est équivalent en loi à tous ceux obtenus avec d'autres choix des i_n et des μ_n, ainsi qu'à celui obtenu en considérant successivement les différents intervalles i_n, et en définissant $Y \cap i_n$ en partant de variables aléatoires uniformément réparties dans i_n.

On peut encore retrouver autrement le même ensemble Y. Si l'on considère une suite infinie de fonctions de Poisson $N_p(c_p u)$ $\left(\text{avec } \sum c_p = \infty\right)$ indépendantes les unes des autres, l'ensemble de leurs points de discontinuité est équivalent en loi à Y. Il en est de même de l'ensemble des points de discontinuité d'un processus additif homogène, soumis à la seule restriction que cet ensemble soit presque sûrement partout dense. Toutes ces équivalences sont vérifiables.

Nous ne pouvons par contre donner que comme probable l'équivalence en loi avec le même ensemble Y, d'une part de l'ensemble des maximums (ou celui des minimums) de la fonction de Bachelier-Wiener, d'autre part la réunion de ces deux ensembles.

5. Un exemple très différent des précédents s'obtient en remplaçant la suite $\{U_n\}$ considérée au nº 3 par une fonction $U(t)$ de la variable continue t, à valeurs toutes indépendantes. Bornons-nous au cas où chacun des $U(t)$ est uniformément réparti dans $(0, 1)$. Y sera l'ensemble des valeurs prises par $U(t)$ dans un intervalle $(0, \tau)$. Des expressions aussi simples que « la probabilité que Y contienne une valeur donnée u », ou « la probabilité qu'il contienne tous les $u \in (0, 1)$ » sont complètement dépourvues de sens. Ce seraient des mesures d'ensembles non mesurables. Rien ne distinguant $U(t)$ de $U(2t)$, les ensembles Y obtenus en prenant $\tau = 1$ et $\tau = 2$ sont équivalents entre eux ; de même pour une valeur quelconque de τ, finie ou infinie. Ici encore le tout

n'est pas plus que la partie. Ils ne se distinguent par aucune probabilité calculable *a priori*.

Dans tous ces cas, la remarque faite à la fin du n° 1 subsiste. Cela n'a aucun sens de parler des lois de probabilité conditionnelle dont dépendent U_n, ou $\{U_n\}$, ou $U(t)$, quand Y est connu.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) c'est-à-dire que toute détermination de Y donnée d'avance a une probabilité nulle.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le recouvrement d'un cercle par des arcs disposés au hasard*. Note (*) de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Sur le cercle T de longueur unité, on dispose, au hasard suivant la loi uniforme et indépendamment les uns des autres, des arcs $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ de longueurs $l_1, l_2, \ldots, l_n, \ldots$ données $(1 > l_1 \geq l_2 \ldots \geq l_n \ldots)$. On sait que la condition nécessaire et suffisante pour que T soit presque sûrement recouvert *presque partout* par la réunion des L_n est la divergence de la série $\sum l_n$. M. Dvoretzki (1) a posé la question : à quelles conditions, nécessaires ou suffisantes, T est-il presque sûrement recouvert tout entier par la réunion des $L_n\left(T = \bigcup L_n\right)$? Nous apportons ici quelques éléments de solution.

Théorème 1. — *On a presque surement* $T = \bigcup L_n$ *dès que*

$$\overline{\lim_{t \to \infty}} \left((\log t)^{-1} \sum_{l_n > \frac{1}{t}} l_n \right) > 1. \tag{1}$$

Démonstration. — (1) entraîne l'existence d'une suite $\{n_j\}$ et d'un $\varepsilon > 0$ tels que

$$\overline{\lim_{j \to \infty}} \left((1-\varepsilon) \sum_{n=n_{j-1}}^{n_j} l_n + \log l_{n_j} \right) = \infty. \tag{2}$$

Soit L_n^* l'arc de même milieu que L_n et de longueur $(1-\varepsilon)l_n$, et soit $\lambda_j = [\varepsilon l_{n_j}^{-1}] + 1$; désignons par $\bigcup^{(j)}$ $\left(\text{resp. } \prod^{(j)}\right)$ une réunion (resp. un produit) qu'on étend aux valeurs de n comprises entre n_{j-1} et n_j. Si $T \neq \bigcup^{(j)} L_n$, il existe un multiple de λ_j hors de $\bigcup^{(j)} L_n^*$. La probabilité de cet événement n'excède pas $\lambda_j \prod^{(j)} [1-(1-\varepsilon)l_n]$; d'après (2) elle tend vers zéro quand

$j \to \infty$. Donc presque sûrement il existe une infinité de valeurs de j telles que $T = \bigcup^{(j)} L_n$, et le résultat est démontré.

THÉORÈME 2. — *Quel que soit* $\varepsilon > 0$, *il existe une suite* l_n *telle que le premier membre de* (1) *dépasse* $1 - \varepsilon$, *et telle qu'on n'ait pas presque sûrement* $T = \bigcup L_n$.

COROLLAIRE. — *La propriété de la suite* $\{l_n\}$ *équivalant à* $T = \bigcup L_n$ *presque sûrement n'est pas nécessairement conservée quand on multiplie les* l_n *par un même facteur inférieur à* 1.

Démonstration. — Soit $(1+\alpha)(1-\varepsilon) \leq 1$ et $\alpha < 1$. On prend pour $\{l_n\}$ une suite prenant des valeurs δ_j telles que

(3) $$\frac{\alpha}{2}\delta_{j-1}\delta_j^{-1} = \varkappa_j + 2 \quad \text{entier}$$

chaque valeur δ_j étant prise ν_j fois. Pour n'avoir pas presque sûrement $T = \bigcup L_{n'}$, il suffit qu'existe, avec une probabilité positive, une suite de segments emboîtés I_j, de longueurs $\alpha\delta_j (j = 1, 2, \ldots)$, tels que I_j soit disjoint de la réunion des ν_j segments L_n ayant pour longueur δ_j, réunion que nous désignons par U_j. Supposons choisis $I_1, \ldots, I_{j-1}$. Considérons $\varkappa_j$ segments σ de longueurs $\alpha\delta_j$, ayant leurs milieux en des multiples de $2\delta_j$ et contenus dans I_{j-1} [leur existence résulte de (3)]; la distance de deux σ disjoints dépasse δ_j. La probabilité qu'existe un σ disjoint de U_j est, d'après la formule de Poincaré

(4) $$\varpi_j = \sum_{m=1}^{\varkappa_j} (-1)^{m-1} \binom{\varkappa_j}{m} (1 - m(1+\alpha)\delta_j)^{\nu_j}.$$

Si un tel σ existe, on le choisit pour I_j. Posons

(5) $$s_j = (1 - \exp(-(1+\alpha)\nu_j\delta_r))^{\varkappa_j}.$$

On vérifie, par une simple comparaison terme à terme de (4) et de développement de (5), que

(6) $$|1 - \varpi_j - s_j| < 2\nu_j\varkappa_j^2(1+\alpha)^2 \exp(\varkappa_j \exp((1+\alpha)\nu_j\delta_j).$$

Pour ne pas avoir $T = \bigcup L_n$ presque sûrement, il suffit de prendre

(7) $$\begin{cases} (1+\alpha)\nu_j\delta_j = \log\varkappa_j - \log(2\log j), \\ 3\log j \leq k_j \leq \sqrt{j}, \end{cases}$$

ce qui garantit la convergence des séries de terme général (5) et (6), donc du produit $\prod \varpi_j$. Pour que le théorème soit démontré, il suffit d'avoir de plus

(8) $$\sum_{l \geq \delta_j} l_n = \sum_{i \leq j} \nu_i\delta_i > -(1-\varepsilon)\log\delta_j \qquad (j \geq j_0)$$

ce qu'on vérifie aisément en définissant $\varkappa_j = \sqrt{j}$ et ν_j par (7).

Si l'on définit encore les l_n comme ci-dessus, mais en prenant $\varkappa_j = [4 \log j]$, ν_j étant toujours définie par (7), on vérifie que $l_n > \alpha/4\,(n \log\log n)^{-1}$ pour n assez grand. On en déduit :

THÉORÈME 3. — *Pour avoir* $T = \bigcup L_n$ *presque sûrement, il faut que*

$$\overline{\lim_{\to\infty}}\, l_n n \log\log n > 0.$$

Nos résultats ne permettent pas de dire si l'on a presque sûrement $T = \bigcup L_n$ ou non, lorsque $l_n = \varkappa/n$, $\varkappa$ constante $\leqq 1$.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) A. DVORETZKI, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 199-203.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur une solution exacte de l'équation d'Orr-Sommerfeld.* Note de M. **ALEXIS VON BARANOFF**, présentée par M. Maurice Roy.

Une solution analytique exacte et un procédé itératif numérique sont indiqués pour le problème posé par la théorie de la stabilité d'un écoulement laminaire bidimensionnel.

L'intérêt qui s'attache actuellement à la théorie de la stabilité d'un écoulement justifie la communication d'une solution exacte de l'équation dite d'Orr-Sommerfeld, qui a pourtant fait l'objet de nombreuses études depuis cinquante ans.

Soient : $\varphi(y)$, l'amplitude complexe d'une perturbation bidimensionnelle; R, le nombre de Reynolds formé avec une vitesse de référence et une longueur de référence (l'épaisseur de la couche limite, distance entre deux parois); $U(y)$, le profil de vitesse donné ; $2\pi/\alpha$, la longueur d'onde de la perturbation qui se propage avec la célérité $\mathcal{R}_e(c)$ en direction de l'axe x; $\mathcal{I}_m(\alpha c)$, le coefficient d'amplification. Dans ces conditions, l'équation d'Orr-Sommerfeld s'écrit, sous forme non dimensionnelle :

$$(1)\qquad \alpha(c-U)(\varphi''-\alpha^2\varphi)+\alpha U''\varphi-\frac{i}{R}(\varphi^{\text{IV}}-2\alpha^2\varphi''+\alpha^4\varphi)=0.$$

Une solution exacte peut être obtenue en ramenant l'équation (1) à une équation intégrale de Volterra par le procédé suivant. Soit

$$(2)\qquad \varphi''-\alpha^2\varphi=\Phi,$$

donc

$$(3)\qquad \varphi=\frac{1}{\alpha}\int_0^y \Phi(s)\,\text{sh}\,\alpha(y-s)\,ds+A_1\,\text{sh}\,\alpha y+B_1\,\text{ch}\,\alpha y.$$

Puisque les conditions aux limites à la paroi exigent

(4) $$\varphi(0) = \varphi'(0) = 0,$$

il vient

(5) $$A_1 = B_1 = 0,$$

De cette manière il reste seulement à satisfaire aux conditions aux limites à l'extérieur de la couche limite ou, éventuellement, à la deuxième paroi.

Compte tenu de (3) et (5), l'équation (1) devient

(6) $$\alpha(c - U)\Phi + U'' \int_0^y \Phi(s) \operatorname{sh} \alpha(y - s)\, ds - \frac{i}{R}(\Phi'' - \alpha^2\Phi) = 0.$$

Soit maintenant

(7) $$\Phi'' - \alpha^2\Phi = \Psi,$$

donc

(8) $$\Phi = \frac{1}{\alpha} \int_0^y \Psi(s) \operatorname{sh} \alpha(y - s)\, ds + A \operatorname{sh} \alpha y + B \operatorname{ch} \alpha y.$$

En reportant (8) dans (6), en intervertissant l'ordre des intégrations dans l'intégrale double obtenue, et en introduisant les notations

(9) $$K(y, s) = \left(c - U(y) - \frac{U''}{2\alpha^2}\right) \operatorname{sh} \alpha(y - s) + \frac{U''}{2\alpha}(y - s) \operatorname{ch} \alpha(y - s),$$

et

(10) $$G(y) = AR\alpha\left[\left(c - U - \frac{U''}{2\alpha^2}\right) \operatorname{sh} \alpha y + \frac{U''}{2\alpha} y \operatorname{ch} \alpha y\right] + BR\alpha\left[(c - U) \operatorname{ch} \alpha y + \frac{U''}{2\alpha} y \operatorname{sh} \alpha y\right];$$

l'équation (6) se met sous la forme

(11) $$\Psi(y) + iR \int_0^y K(y, s)\, \Psi(s)\, ds = -iG(y).$$

La résolution de l'équation (1) est ainsi ramenée à la résolution d'une équation intégrale de deuxième espèce de Volterra, équivalente à un système de deux équations réelles.

Étant donné que le noyau $K(y, s)$ et la fonction $G(y)$ sont réguliers à l'intérieur de l'intervalle $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq s \leq 1$, l'équation (11) admet la solution classique

(12) $$\Psi(y) = -iG(y) - R \int_0^y L(y, s; -iR)\, G(s)\, ds,$$

où le noyau résolvant est donné par la série entière en R,

(13) $$L(y, s; -iR) = \sum_{n=1}^{\infty} (-iR)^{n-1} K^{(n)}(y, s),$$

et où $K^{(n)}(y, s)$ désigne le $n^{\text{ième}}$ noyau itéré.

En remarquant que la fonction $G(y)$ dépend de deux constantes arbitraires A et B, on s'aperçoit que (12) donne effectivement deux solutions linéairement indépendantes, ce qui correspond au fait qu'il n'y a que deux conditions aux limites à satisfaire.

La solution $\varphi(y)$ s'obtient par quadrature, lorsque la solution $\Psi(y)$ est connue, soit

$$(14) \qquad \varphi = \frac{1}{2\alpha^2}\int_0^y \Psi(s)\left[(y-s)\,\mathrm{ch}\,\alpha(y-s) - \frac{1}{\alpha}\,\mathrm{sh}\,\alpha(y-s)\right]ds + \frac{A}{2\alpha}\left(y\,\mathrm{ch}\,\alpha y - \frac{1}{\alpha}\,\mathrm{sh}\,\alpha y\right) + \frac{B}{2\alpha}\,y\,\mathrm{sh}\,\alpha y.$$

La forme (11) se prête facilement à une résolution numérique par itérations. En se bornant d'abord aux faibles valeurs de y, et en augmentant y au fur et à mesure que les itérations tendent vers la solution, on s'aperçoit que le procédé converge assez rapidement, même pour des valeurs élevées de R.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un moyen d'analyse de la déformation des couches superficielles dans certains cas particuliers.* Note de M. **Louis Pons**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Plusieurs auteurs ont déjà étudié comment se déformaient superficiellement les couches métalliques sous l'influence de différents types de sollicitations, en particulier sous l'influence du frottement [1].

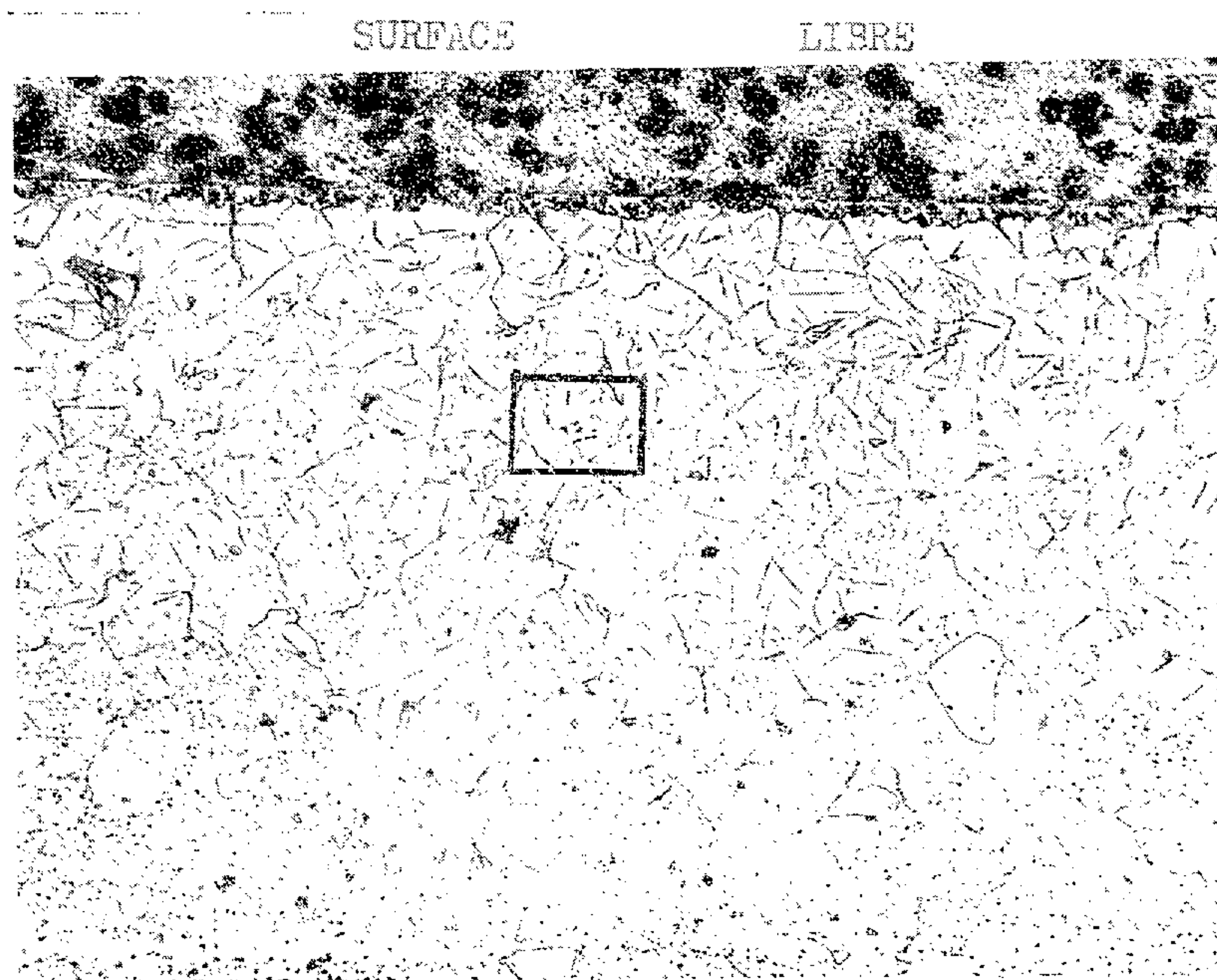


Fig. 1. (× 150.)

Nous avons, dans le cas du fer, pu étudier cette déformation en prenant comme témoins des nitrures produits à partir d'une diffusion d'azote dans le métal et visibles sous forme d'aiguilles normalement rectilignes.

La micrographie reproduite ici représente la coupe perpendiculaire à la vitesse de glissement d'un galet cylindrique en fer Armco après frottement sur un second galet identique. Le mouvement était composé d'un roulement et d'un glissement.



Fig. 2. (× 1500.)

La figure 1 représente la zone examinée depuis la surface de frottement de l'éprouvette. La figure 2 reproduit, en l'agrandissant dix fois, la partie encadrée de la première figure. Cette partie correspond à la zone où la modification de la structure est la plus importante.

Les aiguilles sont, soit déformées, soit rompues, sous l'influence des forces internes menant à la déformation plastique. Nous nous proposons de tenter d'élucider ce mécanisme qui est lié, d'après les études citées ci-dessus, aux propriétés intrinsèques de la matrice.

Remarquons qu'il est bien évident que cette méthode ne se limite pas uniquement à la surface, mais est susceptible d'être également appliquée à des déformations internes, pourvu qu'elles soient d'une amplitude suffisante.

(1) A. W. Crook, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 171, n° 5, 1957; N. C. Welsh, *Inst. Mech. Eng.*, *Conference on Lubrication and Wear*, 1-3 octobre 1957.

ASTRONOMIE. — *Sur la variation séculaire des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.* Note de Mme **Anna Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

La comparaison des résultats des services horaires a montré une diminution séculaire des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe qui est en forte corrélation avec l'activité solaire. Cette diminution correspond à une diminution de la distance égale à 10 m pour la période étudiée ou à la déviation relative des verticales de l'ordre de 0",5.

Les premières études de comparaison par T. S. F. des résultats des services horaires permanents ont montré que les variations des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe sont faibles. Il a été constaté, d'autre part, que les différences des longitudes ont une tendance à diminuer plutôt qu'à augmenter. Pour la variation annuelle des différences des longitudes pendant la période 1922-1930 les valeurs suivantes ont été trouvées (1) :

	Washington-Europe.	Ottawa-Europe.
$\Delta\lambda$	$-0^s,0012\pm 8$	$-0^s,0006\pm 12$

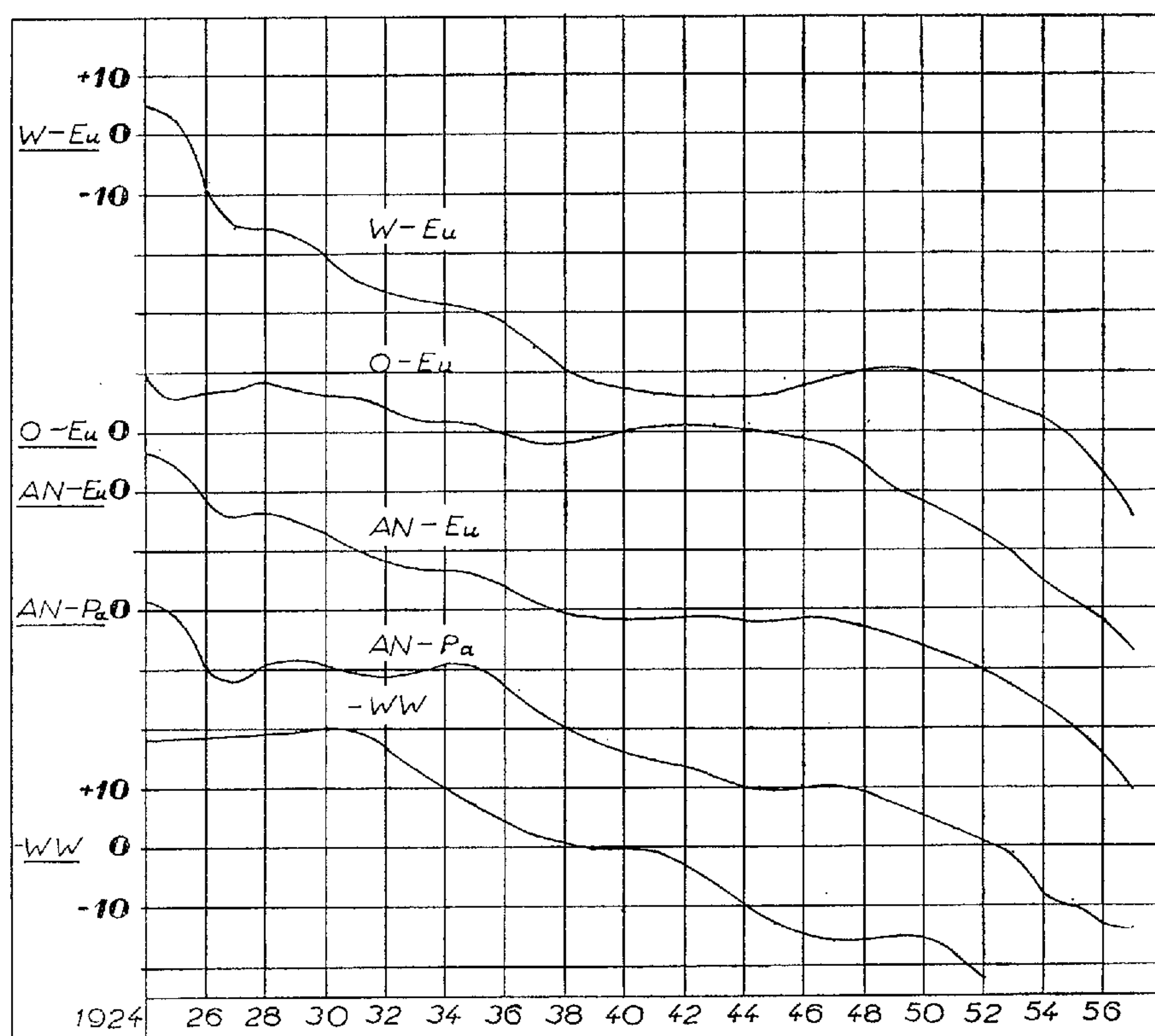
La comparaison des résultats des opérations des longitudes mondiales de 1926 et 1933 a montré (2) aussi une diminution des différences des longitudes entre l'Europe et l'Amérique du Nord ($-0^s,0019\pm 22$). On remarque que les erreurs moyennes quadratiques et les différences elles-mêmes sont du même ordre. Ces études ont montré que la probabilité d'une diminution des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe est faible.

Pour élucider ce problème j'ai étudié les résultats des services horaires pour une période de 34 ans (de 1924 à 1957). J'ai considéré deux services horaires en Amérique du Nord : Washington (W) et Ottawa (O) et six services horaires en Europe : Greenwich (G), Hambourg (H), Neuchâtel (N), Paris (Pa), Potsdam (Pt) et Uccle (U).

En Europe les observations astronomiques pour la détermination de l'heure ont été faites avec des lunettes de passages ou avec l'astrolabe à prisme de Danjon. Pour la réduction des séries d'observations, ont été utilisés les catalogues fondamentaux d'Eichelberger ou FK 3. En Amérique l'Observatoire Naval de Washington a remplacé à partir de 1933 les lunettes de passages par les lunettes photographiques zénithales (PZT) et à l'Observatoire d'Ottawa le remplacement analogue a eu lieu en 1952.

Comme les étoiles observées à l'aide des PZT ne sont pas des étoiles fondamentales, leurs mouvements propres doivent être extraits de catalogues autres que ceux qui sont généralement utilisés par les services horaires (Eichelberger ou FK 3). Malgré la réduction des mouvements propres de ces étoiles au système des catalogues indiqués ci-dessus, un

terme progressif annuel peut apparaître. Si l'on a utilisé, par exemple, les mouvements propres des catalogues PGC ou GC, on aura les variations annuelles systématiques positives des mouvements propres par rapport aux catalogues d'Eichelberger (+ $0^s,0009$ ou $0^s,0008$) ou FK 3 (+ $0^s,0003$ ou $0^s,0002$). Donc, on aura le déplacement progressif apparent des stations étudiées vers l'Ouest. Ce cas peut se présenter seulement pour les stations d'Amérique du Nord. On aura comme conséquence une augmentation annuelle apparente supplémentaire des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.



Pour l'Amérique du Nord j'ai utilisé les résultats des services horaires W et O ou leur moyenne (AN) et pour l'Europe j'ai pris la moyenne des six services horaires (Eu) ou Paris seul. Pour éliminer les erreurs accidentelles et termes à courte période dans la variation des longitudes j'ai fait les moyennes glissantes de 10 à 10 années et j'ai rapporté les résultats à la moyenne de la période de 26 ans (de 1927 à 1952). Les différences des longitudes entre les stations d'Amérique du Nord et d'Europe ainsi calculées sont représentées graphiquement. On remarque une diminution progressive des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.

M. N. Stoyko ([3]) a remarqué l'existence d'une corrélation entre les variations des longitudes à courte période et l'activité solaire : à une augmentation de l'activité solaire correspond une diminution des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe. J'ai cherché une corrélation analogue pour les variations séculaires des différences des longitudes. En utilisant les nombres de Wolf-Wolfer pour les taches du Soleil, j'ai formé les moyennes glissantes de 10 en 10 années. Ces moyennes glissantes par rapport à la moyenne de la période de 26 ans (de 1927 à 1952) inversées de signe (— WW) sont représentées au bas du graphique. On remarque un parallélisme entre les courbes des différences des longitudes et l'activité moyenne du Soleil. Dans le tableau ci-dessous je donne les corrélations (r) entre les différences des longitudes et l'activité solaire ainsi que la variation de l'activité moyenne du Soleil pour $0^s,001$ (LS) et la variation moyenne annuelle (Va) de la différence des longitudes pour chaque combinaison.

	W-Eu.	O-Eu.	AN-Eu.	AN-Pa.	W-Pa.
r.............	— 0,87	— 0,84	— 0,94	— 0,96	— 0,93
LS.......... ..	— 1,25	— 1,80	— 1,78	— 1,30	— 1,05
Va...........	— $0^s,00126$	— 105	— 116	— 133	— 143
	± 19	± 16	± 12	± 17	± 19

On voit que le coefficient de corrélation entre la variation séculaire des longitudes et l'activité solaire est très grand (— 0,9) et que la diminution annuelle des différences des longitudes est égale à $0^s,0012$. Cette diminution annuelle des différences des longitudes correspond à une diminution apparente de distance de 39 cm en un an, ce qui donne 10 m en 26 ans ou, plutôt, elle correspond à la variation relative de verticales de l'ordre de $0'',5$. Le réchauffement des régions polaires nord qu'on a remarqué dernièrement, ainsi que le rehaussement du niveau moyen de l'Océan Atlantique Nord ([4]), constaté d'après les marégraphes des ports, peuvent expliquer cette déviation de la verticale dans la direction Est-Ouest.

Quoique les résultats des services horaires aient été corrigés du mouvement du pôle, le changement du système du pôle moyen pendant la période étudiée peut introduire les variations des longitudes. En effet, au début de la période étudiée, le Service International des Latitudes a utilisé le pôle moyen de Kimura et à la fin celui de Cecchini. Pour ramener les résultats des différences des longitudes au même pôle moyen il faut diminuer ceux de la fin de la période étudiée de $0^s,006$. Par conséquent, le changement du système du pôle moyen donne une diminution supplémentaire des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.

(1) N. Stoyko, *Annales du Bureau des Longitudes*, **10**, 1933, D, p. 108.

(2) N. Stoyko et Mme P. Dubois, *La deuxième opération internationale des Longitudes. Résultats. Conclusions*, Paris, 1952, p. 13.

(3) N. Stoyko, *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 558.

(4) F. H. Van den Dungen, J. F. Cox et J. Van Mieghem, *Bulletin Acad. Royale de Belgique* (Sciences), 5e série, **39**, 1953, p. 29.

ASTROPHYSIQUE. — *Disparition des raies d'émission dans le spectre de la novoïde* V 568 Cygni. Note de M. **Charles Bertaud**, présentée par M. André Danjon

V 568 *Cygni* = BD + 34°4127 a été classée par Kukarkin et Parenago comme novoïde en 1951 avec des variations irrégulières entre les magnitudes photographiques 6,5 et 6,8.

J'ai obtenu 10 spectrogrammes de cette étoile, sur plaques Eastman 103 aF, avec le spectrographe de l'Observatoire de Haute-Provence qui donne une dispersion de 60 Å/mm au voisinage de H_δ, aux dates suivantes : 23 juillet 1956, 3 octobre 1957, 6 et 15 août 1958, 24 et 25 décembre 1958. Les durées de pose vont de 2 à 12 mn.

Le spectre de juillet 1956 est remarquable par ses émissions. H_α est brillante et intense, tandis que les autres raies de l'hydrogène, au moins jusqu'à H_9, possèdent une émission qui se superpose à l'absorption plus large, donnant lieu au renversement central de ces raies. Les autres éléments ne produisent que des raies d'absorption qui correspondent approximativement au type B_3. Les raies de l'hélium les plus intenses sont He I 4 922, 4 471, 4 388, 4 144, 4 026, 3 889 en partie confondue avec H_8, et 3 820. Viennent ensuite He I 5 876, 4 121 et 4 009, puis He I 3 926, très faible, qui ne se voit que sur les meilleurs clichés. La raie Mg II 4 481 semble variable. Elle est plus fine et plus faible que la raie voisine He I 4 471 Enfin une autre raie fine est identifiable à C II 4 267.

Au cours de ces deux années, le spectre B n'a pas sensiblement varié. Par contre, on remarque, dès octobre 1957, que le spectre d'émission s'est affaibli. Les raies de l'hydrogène ont perdu leur partie centrale brillante. Bien que le spectrogramme soit quelque peu surexposé dans le rouge, H_α est encore visible en émission et dépasse légèrement en intensité le fond continu.

L'évolution se poursuivant dans le même sens, H_α, en août 1958, n'est plus visible en émission, mais elle ne l'est pas encore en absorption. Le résultat est le même pour les quatre derniers spectres que j'ai pris à la fin du mois de décembre. On assiste donc en ce moment à la disparition progressive de l'enveloppe émettrice signalée autour de cette étoile depuis plusieurs années.

Lorsque les raies brillantes furent aperçues pour la première fois, en 1944, et observées au Mont-Wilson jusqu'en août 1946 ([1]), elles avaient l'aspect que je leur ai trouvé dix ans plus tard, en juillet 1956. Rappelons, de plus, que l'examen de spectrogrammes anciens obtenus au prisme-objectif de mai 1915 à octobre 1917, puis de septembre 1920 à juillet 1931, a montré que cet astre était alors une étoile B ordinaire, sans trace d'émission. On a donc assisté, pour V 568 *Cygni*, à l'apparition des raies brillantes et nos observations nous révèlent qu'elles sont en train de disparaître.

Un tel phénomène, bien qu'assez rarement enregistré, s'est déjà produit pour *Pléione* ([2]). Dans le spectre de cette étoile, en effet, les raies d'émission étaient présentes et furent observées à plusieurs reprises de 1888 à 1903, puis elles cessèrent d'être visibles de 1905 à 1938. A cette date, elles réapparurent, signalant à nouveau la présence d'une enveloppe émettrice. Mais un an plus tard, se produisait un autre fait remarquable avec l'apparition de toute une série de raies métalliques très fines, analogues à celles de α *Cygni*, produites par une vaste enveloppe absorbante qui ne se dissipa qu'en 1951. Avec le même instrument que précédemment, toujours à l'Observatoire de Haute-Provence, j'ai obtenu 10 spectres de *Pléione*, en mars et octobre 1957, puis en février et en décembre 1958. Ils montrent H_α entièrement brillante et H_β avec un « cœur » d'émission intense. Ils permettent donc d'affirmer que l'enveloppe émettrice est toujours présente, mais que les raies fines de l'enveloppe absorbante n'ont pas réapparu.

On voit que pour V 568 *Cygni* l'évolution paraît plus simple, car s'il existe parfois une enveloppe responsable des raies d'émission, qui peut disparaître progressivement après avoir duré plusieurs années, comme nous venons de le constater, on n'a cependant jamais signalé pour elle, du moins jusqu'à maintenant, la présence d'une enveloppe à raies d'absorption très fines comme celle qui entoura *Pléione* de 1939 à 1951.

([1]) W. C. Miller et C. G. Burwell, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 59, 1947, p. 28.
([2]) P. W. Merrill, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 65, 1953, p. 115.

RELATIVITÉ. — *Sur les discontinuités des tenseurs de courbure en théorie unitaire d'Einstein (système faible des équations du champ).* Note (*) de M. **Saiyid Izhar Husain**, présentée par M. Georges Darmois.

Emploi de la technique de Lichnerowicz ([1]) pour étudier les discontinuités du tenseur de courbure et du tenseur de courbure transposé en théorie unitaire d'Einstein. Étude des relations vérifiées par le tenseur de discontinuité du tenseur de courbure.

Dans une Note antérieure ([2]) on a étudié les discontinuités des tenseurs de courbure pour le « système fort » des équations du champ unitaire. Je me propose dans cette Note d'examiner le cas du « système faible » du champ unitaire.

1. En théorie unitaire d'Einstein ([3]) l'élément primitif est une variété différentiable V_4 de classe (C^2, C^4 par morceaux) sur laquelle le champ est défini par l'ensemble du tenseur non-symétrique $g_{\alpha\beta}$ de classe (C^1, C^3 p. m.) (tel que la matrice ($g_{\alpha\beta}$) admette une matrice inverse notée ($g^{\alpha\beta}$) et que la forme quadratique $g_{\alpha\beta}X^\alpha X^\beta$ soit de type hyperbolique normale) du vecteur S_α et d'une connexion affine L de coefficients $L^\alpha_{\beta\nu}$ continus et de classe C^2 p. m. Les éléments $g_{\alpha\beta}$, S_α et $L^\alpha_{\beta\nu}$ sont astreints aux équations de champ

$$(1.1)\quad \begin{cases} (a) & \partial_\rho g^{\rho\beta}_{\vee} = 0, \\ (b) & \partial_\rho g_{\lambda\mu} - L^\sigma_{\lambda\rho} g_{\sigma\mu} - L^\sigma_{\rho\mu} g_{\lambda\sigma} = 0, \\ (c) & P_{\alpha\beta} = \frac{2}{3}(\partial_\alpha S_\beta - \partial_\beta S_\alpha). \end{cases}$$

Si $f(x^\alpha) = 0$ est l'équation locale d'une hypersurface Σ sur laquelle apparaissent les discontinuités $[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}]$ du tenseur de courbure $P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$, nous pouvons écrire

$$[\partial_\rho L^\alpha_{\beta\nu}] = l_\rho B^\alpha_{\beta\nu} \qquad \text{et} \qquad \frac{2}{3}[\partial_\rho S_\alpha] = l_\rho m_\alpha \qquad (l_\rho = \partial_\rho f).$$

$B^\alpha_{\beta\nu}$ et m_α sont les paramètres de discontinuité; les $B^\alpha_{\beta\nu}$ subissent la tranformation

$$(1.2)\quad B^\alpha_{\beta\nu} \to B^\alpha_{\beta\nu} + t^\alpha l_\beta l_\nu,$$

où

$$[\partial_{\alpha'\beta'\nu'} x^\lambda] = t^\lambda l_{\alpha'} l_{\beta'} l_{\nu'}$$

et les m_α transforment comme un vecteur.

On a alors

$$(1.3)\quad [P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\lambda B^\alpha_{\beta\mu} - l_\mu B^\alpha_{\beta\lambda}$$

et donc

$$(1.4)\quad [P_{\alpha\beta}] = l_\rho B^\rho_{\alpha\beta} - l_\beta B^\rho_{\alpha\rho}.$$

Ces relations sont invariantes sous la transformation (1.2). Il se déduit à partir de (1.3) que

$$(\text{I})\quad l_\nu [P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu [P^\alpha_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda [P^\alpha_{\beta,\mu\nu}] = 0.$$

Maintenant, les relations (1.1 c) et (1.4) donnent

$$(1.5)\quad [P_{\alpha\beta}] = l_\rho B^\rho_{\alpha\beta} - l_\beta B^\rho_{\alpha\rho} = l_\alpha m_\beta - l_\beta m_\alpha.$$

Contractant (I) pour α et ν et utilisant (1.5), il vient

$$(\text{II})\quad l_\alpha [P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\beta (l_\lambda m_\mu - l_\mu m_\lambda)$$

qui peut s'écrire

(III) $$l_\alpha[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\beta[P_{\lambda\mu}].$$

On peut voir aussi que

(IV) $$l_\nu[P_{\lambda\mu}] + l_\mu[P_{\nu\lambda}] + l_\lambda[P_{\mu\nu}] = 0.$$

2. A cause de la « pseudo-hermiticité » des équations du champ unitaire les résultats précédents doivent être valables même pour les tenseurs transposés. On en déduit qu'on aura en plus

(I') $$l_\nu[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\mu\nu}] = 0,$$

(II') $$l_\alpha[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = -l_\beta(l_\lambda m_\mu - l_\mu m_\lambda),$$

(III') $$l_\alpha[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\beta[\tilde{P}_{\lambda\mu}]$$

et

(IV') $$l_\nu[\tilde{P}_{\lambda\mu}] + l_\mu[\tilde{P}_{\nu\lambda}] + l_\lambda[\tilde{P}_{\mu\nu}] = 0.$$

On sait que [2]

(2.1) $$\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu} = -g^{\sigma\alpha} g_{\rho\beta} P^\rho_{\sigma,\lambda\mu}.$$

Donc, si l'on définit $l^\beta = g^{\beta\alpha} l_\alpha$, d'après (III') il vient

(V) $$l^\beta[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l^\alpha[P_{\lambda\mu}].$$

A partir de (III) et (V) on aura ainsi

(VI) $$l^\sigma[P^\alpha_{\sigma,\lambda\mu}]\, l_\beta = l_\sigma[P^\sigma_{\beta,\lambda\mu}]\, l^\alpha.$$

3. Au point x de V_4 considérons un tenseur $H^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ ayant le même type de symétrie que $P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ et supposons qu'il existe un vecteur $l_\alpha (l^\alpha = g^{\alpha\beta} l_\beta)$ et un autre n_α tel que

(3.1) $$\begin{cases} (a) & l_\nu H^\alpha_{\beta,\lambda\mu} + l_\mu H^\alpha_{\beta,\nu\lambda} + l_\lambda H^\alpha_{\beta,\mu\nu} = 0, \\ (b) & l_\alpha H^\alpha_{\beta,\lambda\mu} = l_\beta(l_\lambda n_\mu - l_\mu n_\lambda), \\ (c) & l^\sigma H^\rho_{\sigma,\lambda\mu} = l^\rho(l_\lambda n_\mu - l_\mu n_\lambda). \end{cases}$$

A partir de (3.1 a) et (3.1 b) il en résulte que

(VII) $$H_{\alpha\beta} = l_\alpha n_\beta.$$

Par contraction de ρ et λ en (3.1 c) et utilisant le résultat (VII) on obtient

(VIII) $$l^\sigma n_\sigma = 0$$

montrant que $\vec{l}$ est orthogonal à $\vec{n}$.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 893.

(2) S. I. Husain, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3020.

(3) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

RELATIVITÉ. — *Dérivation transverse et grandeurs relatives en relativité générale.* Note (*) de M. **Carlo Cattaneo**, présentée par M. Georges Darmois.

On introduit une dérivation covariante *transverse* qui permet de mettre sous forme newtonienne les équations du mouvement d'une particule d'épreuve par rapport à un repère physique quelconque.

1. *Projections d'espace.* — Sur V_4, variété « espace-temps », soient x^i des coordonnées physiquement admissibles, dont $x^4 = ct$ variable temporelle; T_x l'espace vectoriel tangent, au point x; $ds^2 = g_{ik}dx^i dx^k$ [1] la métrique d'univers supposée de signature $+++-$. L'admissibilité physique des x^i, qui entraîne [3] $g_{44} < 0$, $g_{\alpha\beta}dx^\alpha dx^\beta > 0$ permet d'interpréter les lignes $x^4 =$ var. comme lignes d'univers d'une infinité de particules idéales constituant le *repère physique* S. Les changements de coordonnées *intérieurs* à S seront ceux du type $x^{\alpha'} = x^{\alpha'}(x^\alpha)$, $x^{4'} = x^{4'}(x^i)$ qui ne changent pas les lignes x^4, donc S.

Au point x soit $\vec{\gamma}$ le vecteur unitaire orienté comme la ligne x^4 ($\gamma^\alpha = 0$, $\gamma^4 = 1/\sqrt{-g_{44}}$; $\gamma_i = g_{i4}/\sqrt{-g_{44}}$); Θ_x et Σ_x les sous-espaces, supplémentaires, de T_x respectivement parallèle et normal à $\vec{\gamma}$. Comme il est bien connu [2], la décomposition d'un vecteur $\vec{V}$, $\vec{V} = \vec{A} + \vec{N}$, selon Θ_x et Σ_x, qui donne

$$(1) \qquad A_i = -\gamma_i\gamma_k V^k, \qquad N_i = (g_{ik} + \gamma_i\gamma_k)V^k = \gamma_{ik}V^k,$$

introduit le tenseur symétrique γ_{ik} ($\gamma_{i4} = 0$) qui sur T_x joue le rôle de *projecteur* sur Σ_x, et sur Σ_x le rôle de *tenseur métrique d'espace*. Pour la forme quadratique $d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta}dx^\alpha dx^\beta$ nous proposons le nom de *métrique standard d'espace*.

2. *Dérivation transverse.* — Si l'on projette sur Σ_x le vecteur grad $f \equiv (\partial_i f)$ (f scalaire) on obtient le 3-vecteur de Σ_x de composantes $[\partial_\alpha - (\gamma_\alpha/\gamma_4)\partial_4]f$ dans la base naturelle de Σ_x (constituée par les trois 3-vecteurs projections des premiers trois vecteurs de la base naturelle de T_x). L'opération différentielle $\tilde{\partial}_\alpha = \partial_\alpha - (\gamma_\alpha/\gamma_4)\partial_4$ sera dite *dérivation partielle transverse* (par rapport à $\vec{\gamma}$). Si au lieu d'un champ de scalaires on part d'un champ de vecteurs v^i *d'espace* (c'est-à-dire appartenant à Σ_x), et l'on projette sur Σ_x sa dérivée covariante $\nabla_i v_j$, on reconnaît que le tenseur projection, $\tilde{\nabla}^*_\alpha v_\beta$, n'est qu'une sorte de dérivée covariante où l'on emploie des symboles de Christoffel construits à l'aide du tenseur métrique $\gamma_{\alpha\beta}$ en remplaçant les dérivées partielles ∂_α par les $\tilde{\partial}_\alpha$:

$$(2) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\nabla}^*_\alpha v_\beta = \tilde{\partial}_\alpha v_\beta - \widetilde{\left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\}} v_\lambda, \qquad \widetilde{\left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\}} - \gamma^{\lambda\mu}\widetilde{(\alpha\beta, \mu)} \\ \widetilde{(\alpha\beta, \mu)} = \frac{1}{2}(\tilde{\partial}_\alpha \gamma_{\alpha\beta} + \tilde{\partial}_\beta \gamma_{\mu\alpha} - \tilde{\partial}_\mu \gamma_{\alpha\beta}). \end{array} \right.$$

Nous appellerons l'opération $\tilde{\nabla}^*_\alpha$, qui peut même s'appliquer, de la façon

usuelle, à un tenseur quelconque, *dérivation covariante transverse*. (Les signes ★ et $\sim$ nous rappellent respectivement l'emploi du tenseur $\gamma_{\alpha\beta}$ et des dérivées $\tilde{\partial}_\alpha$).

De même on dira *différentielle absolue transverse* du champ v^j selon le vecteur dx^α en Σ_x, le vecteur de Σ_x $\tilde{d}^* v_\beta = \tilde{\nabla}^*_\alpha v_\beta \, dx^\alpha$ qui n'est que la projection sur Σ_x de la différentielle absolue de v^j en V_4 le long du même vecteur (ayant pour composantes en T_x : dx^α, $dx^4 = -\gamma_\alpha dx^\alpha/\gamma_4$).

3. *Applications. Grandeurs relatives standard d'une particule d'épreuve et équations du mouvement.* — Soit M une particule d'épreuve, m_0 sa masse propre, $d\tau$ son temps propre élémentaire, $\vec{U} = (dx^i/d\tau)$ sa 4-vitesse, $\vec{P} = m_0 \vec{U}$ sa 4-impulsion (³). A côté de ces grandeurs absolues on peut donner les définitions suivantes *relatives* au repère physique S : *a*. intervalle de *temps relatif standard* : $C\,dT = -\gamma_i\,dx^i$; *b*. 3-vecteur *vitesse relative standard* : $v^\alpha = dx^\alpha/dT$, $v_\alpha = \gamma_{\alpha\beta} v^\beta$, $v^2 = \gamma_{\alpha\beta} v^\alpha v^\beta$ [on en tire $dt/dT = (1 + \gamma_{\beta 4} v^\beta/c)/\sqrt{-g_{44}}$, $dT/d\tau = (1 - \beta^2)^{-1/2}$; $dt/d\tau = (\gamma_\beta v^\beta/c - 1)/\gamma^4(1 - \beta^2)^{1/2}$] ; *c*. 3-vecteur *impulsion relative standard* [définition usuelle (³)] : $p^\alpha = P^\alpha = mv^\alpha$, $p_\alpha = P_\alpha - mc\gamma_\alpha$; *d*. *Énergie totale relative standard* : $H = c\gamma^4 P_4 = mc^2$. Ces définitions sont justifiées par leur caractère invariant vis-à-vis d'un changement intérieur de coordonnées. On notera que l'introduction du temps et de la métrique d'espace standard font disparaître toute influence *directe* du champ gravitationnel γ_i sur la masse et sur l'énergie, ainsi que sur le rapport $dT/d\tau$, qui ont tous le même aspect formel qu'en relativité restreinte. Par les définitions précédentes le champ gravitationnel ne fait qu'influencer les mesures de temps et d'espace.

L'équation du mouvement d'une particule d'épreuve librement gravitante, peut s'écrire, en introduisant le temps T, $DP_i/dT = 0$ (D, différentiation absolue en V_4) ; il suffit de projeter sur Σ_x son premier membre et d'exprimer toutes les quantités qui y figurent au moyen des grandeurs relatives standard pour donner aux équations du mouvement par rapport à un repère physique quelconque la forme newtonienne

$$(3) \qquad \frac{\tilde{d}^* p_\alpha}{dT} = m\left[-\frac{1}{2}c^2 \tilde{\partial}_\alpha \log(-g_{44}) + c^2 \partial_4\left(\frac{\gamma_\alpha}{\gamma_4}\right) + c\tilde{\Omega}_{\alpha\beta} v^\beta\right] = m\left[c^2 \gamma^i \Omega_{i\alpha} + c\tilde{\Omega}_{\alpha\beta} v^\beta\right].$$

Au deuxième membre on peut noter, entre crochets, un champ gravitationnel provenant d'un potentiel scalaire et un champ provenant d'un potentiel vecteur dont l'analogie électromagnétique est évidente ; il y a encore un troisième champ analogue au champ de Coriolis. Ce dernier est invariant vis-à-vis d'un changement intérieur de coordonnées et s'annule en même temps que le *tourbillon d'espace*

$$\tilde{\Omega}_{\alpha\beta} = \gamma_4\left[\tilde{\partial}_\alpha\left(\frac{\gamma_\beta}{\gamma_4}\right) - \tilde{\partial}_\beta\left(\frac{\gamma_\alpha}{\gamma_4}\right)\right]$$

(qui n'est que la projection sur Σ_x du tenseur tourbillon d'espace-temps $\Omega_{ij} \equiv \partial_i \gamma_j - \partial_j \gamma_i$), c'est-à-dire lorsque la congruence des lignes x^4 est normale. Les deux termes précédents, invariants vis-à-vis d'une transformation des seules variables spatiales, ne sont pas invariants dans un changement intérieur complet; c'est leur somme qui est invariante et on peut lui donner la forme $c^2 \gamma^i \Omega_{i\alpha}$ qui figure au dernier membre de (3).

On peut rapprocher (4) ces résultats valables rigoureusement dans le cas général de résultats particuliers ou approchés bien connus, qui emploient le « temps coordonnée » t (3).

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) Indices latins variables de 1 à 4, indices grecs de 1 à 3.

(2) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(3) C. Møller, *The theory of Relativity*, Oxford, 1952.

(4) C. Cattaneo, *Il Nuovo Cimento*, 10, n° 2, 16 octobre 1958.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La systématique des déplacements isotopiques pour les atomes lourds.* Note (*) de M. **Nicolas Ionesco-Pallas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons d'abord d'obtenir une formule aussi exacte et générale que possible pour le déplacement isotopique d'un niveau électronique $S_{1/2}$ et ensuite de trouver une représentation telle que tous les déplacements en question soient disposés sur une courbe universelle.

Nous avons utilisé dans ce but la méthode de perturbation de Broch (1) pour les conditions à la frontière, en choisissant la variante dans laquelle l'intégration sur les composantes radiales de Darwin-Gordon s'opère sur tout l'espace extérieur au noyau, ce qui conduit à la formule

$$(1) \qquad \left(\frac{\delta E}{\hbar c}\right) \approx [\Phi_1 \Phi_2^{(0)} - \Phi_1^{(0)} \Phi_2]_{y_0},$$

où l'indice supérieur (o) désigne un noyau ponctuel,

$$y_0 = \frac{2ZR}{a_0}, \qquad R = 1,2.10^{-13} A^{\frac{1}{3}} \text{ cm} \quad \text{(le rayon du noyau)};$$

Φ_2, Φ_1 sont identifiables après une division initiale par r avec la composante forte, respectivement faible, de l'équation de Dirac. Pour déterminer la perturbation produite dans les fonctions électroniques extérieures par l'extension finie du noyau, nous avons considéré les solutions divergentes dans l'approximation $(-\varepsilon/mc^2) \ll 1$, en déterminant les constantes par la méthode de Breit (2). Enfin pour les fonctions électroniques intérieures au noyau,

nous sommes arrivé, admettant $[-U(R)/mc^2] \gg 2$ et dans l'hypothèse que la distribution de la charge nucléaire est constante, au système différentiel suivant :

$$(2)\qquad \begin{cases} x\left(1-\frac{1}{3}x^2\right)\frac{d^2G}{dx^2}+2\frac{dG}{dx}+\frac{9}{4}a^2\left(1-\frac{1}{3}x^2\right)^3 xG=0, \\ F=\frac{2}{3a}\left(1-\frac{1}{3}x^2\right)^{-1}\frac{dG}{dx}; \qquad x=\frac{r}{R}; \qquad a=\frac{Z}{137} \end{cases}$$

qui donne pour le rapport des fonctions sur la surface du noyau la valeur

$$(3)\qquad \zeta(a)=-\frac{1}{a}\frac{F(1)}{G(1)}=\frac{2}{5}\{1+0,106\,233a^2+0,016\,649a^4 +0,002\,788a^6+0,000\,479a^8+\ldots\}.$$

Après un calcul utilisant les fonctions de Bessel et tenant compte de quelques propriétés spéciales de celles-ci, nous avons obtenu une formule tout à fait générale pour le déplacement d'un niveau $S_{1/2}$

$$(4)\qquad \left(\frac{\partial E}{\hbar c}\right)\approx 2\pi R_\infty \frac{a_H^3}{Z}\psi_n^2(0)\frac{1-(1+\rho)\zeta}{1-(1-\rho)\zeta}\frac{2\rho}{\Gamma^2(1+2\rho)}y_0^{2\rho}Q(y_0,\zeta).$$

Ici $\psi_n^2(0)$ est donné par la formule de Fermi-Segrè :

$$(5)\qquad \psi_n^2(0)\approx Z_i\frac{e^2\mu^2}{\pi\hbar^4}\left(\frac{\partial E_n}{\partial n}\right),$$

$Q(y_0)$ est de l'ordre de l'unité. Pour le reste les notations sont celles bien connues, en particulier $\rho=(1-a^2)^{1/2}$.

Un calcul rigoureux, fait par la méthode habituelle de perturbation, mais en utilisant pour l'intérieur du noyau les solutions du système (2), conduit exactement à la même formule.

Pour arriver ensuite à la systématique proposée, nous avons considéré la légitimité pour les atomes lourds d'écrire

$$(6)\qquad E_n(A+1)-E_n(A)\approx\left(\frac{\partial E_n}{\partial A}\right).$$

Dans le cas particulier d'un noyau uniformément chargé, nous avons obtenu l'expression finale

$$(7)\qquad \frac{\left(\frac{\partial E_n}{\partial A}\right)}{\left(\frac{\partial E_n}{\partial n}\right)}=4\frac{1-(1+\rho)\zeta}{1-(1-\rho)\zeta}\frac{\rho^2}{\Gamma^2(1+2\rho)}y_0^{2\rho}\frac{M(y_0)}{3A},$$

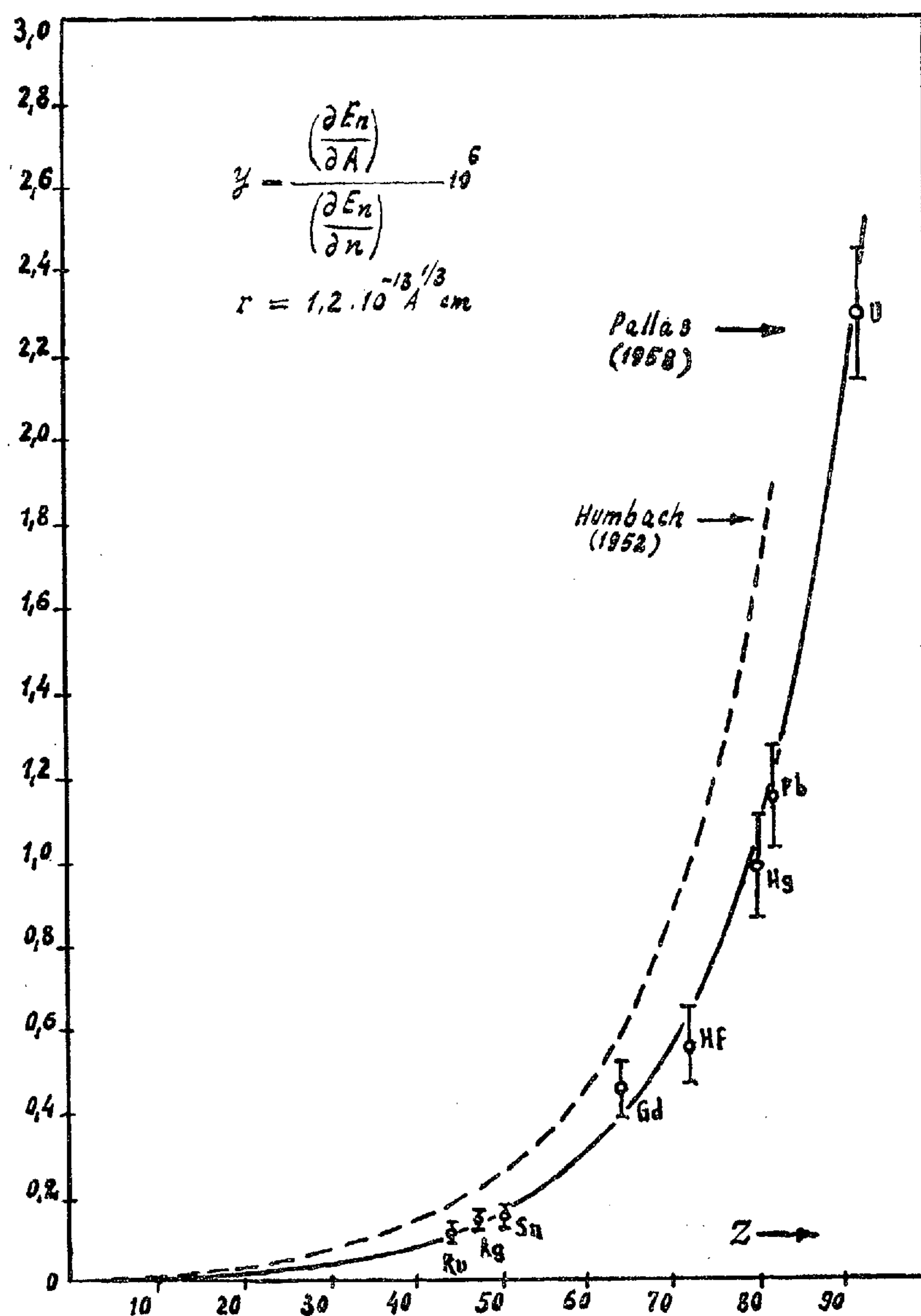
où $M(y_0)$ provient de $Q(y_0)$ et pour $\zeta\approx 2/5$ admet le développement en série

$$(8)\qquad M(y_0)\approx 1-\frac{2}{2\rho+1}\,\frac{5-4\rho^2}{9-4\rho^2}y_0+\frac{1}{2}\,\frac{(32\rho^4+8\rho^3-68\rho^2-10\rho+43)}{(1-\rho)(9-4\rho^2)(2\rho-1)^2(3+2\rho)}y_0^2-\ldots.$$

La grandeur définie par (7) est fonction de trois variables Z, A, R, mais A

et R sont exprimables — pour les noyaux les plus stables — en fonction de Z par les relations

(9) $$Z = \frac{A}{1,981 + 0,015A^{\frac{2}{3}}}; \qquad R = 1,2.10^{-13}A^{\frac{1}{3}}\text{ cm}.$$



Les calculs numériques ont été effectués pour les valeurs de Z espacées de cinq unités. L'extension de la formule (7) pour les éléments à deux électrons optiques a été réalisée en couplage (j, j) à l'aide de la combinaison antisymétrique de Slater pour la fonction d'onde. Pour les valeurs expérimentales, nous avons utilisé (3), (4) et (5).

Les écarts entre la théorie et l'expérience sont suffisamment petits (*figure*). La courbe en trait interrompu est calculée avec les valeurs théoriques de Humbach ([6]), pour permettre la comparaison avec nos résultats.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) E. K. Broch, *Arch. Math. Naturvidenskab*, 48, 1945, p. 25.
([2]) G. Breit et J. E. Rosenthal, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 459.
([3]) P. Brix et H. Kopfermann, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 517.
([4]) A. R. Striganov et L. A. Korostileva, *J. E. T. F.*, 29, 1955, p. 395.
([5]) W. L. Barr, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 658.
([6]) W. Humbach, *Z. Physik*, 133, 1952, p. 589.

MAGNÉTISME. — *Expression de l'effet magnétocalorique des antiferromagnétiques*. — Note (*) de M. **André J. P. Meyer**, transmise par M. Louis Néel.

L'expression thermodynamique de l'effet magnétocalorique exprimé en fonction d'une variation d'aimantation s'écrit ([1]) $c_J\,dT = T\,(\partial H/\partial T)_J\,dJ$.

L'aimantation d'un antiferromagnétique est, en dehors de la zone de champ critique, fonction linéaire du champ, d'où $H = (1/\chi)\,J$ et

$$c_J\,dT = \frac{T}{2}\,\frac{d\left(\frac{1}{\chi}\right)}{dT}\,d(J^2).$$

Au-dessous du point de Néel, il convient de distinguer les susceptibilités $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ suivant que le champ extérieur est parallèle ou perpendiculaire aux directions d'antiferromagnétisme spontané liées aux axes. Considérons comme L. Néel ([2]), ([3]) un antiferromagnétique monocristallin uniaxe supposé constitué par deux sous-réseaux ferromagnétiques d'aimantations spontanées $I_{1_{sp}}$ et $I_{2_{sp}}$ de valeurs égales et de sens opposés; soit n le coefficient positif de champ moléculaire à l'intérieur d'un sous-réseau, n' celui, négatif, entre sous-réseaux; les aimantations I_1 et I_2 sont alors données en fonction d'un champ colinéaire par les deux relations suivantes, si $j = 1/2$, $g = 2$, $\mu = \mu_B$:

$$I_1 = I_{1\infty}\,\mathrm{tgh}\,\frac{\mu H + \mu(n' I_2 + n I_1)}{kT}, \qquad I_2 = I_{2\infty}\,\mathrm{tgh}\,\frac{\mu H + \mu(n' I_1 + n I_2)}{kT},$$

d'où l'on déduit la température d'ordre de chacun des sous-réseaux ou température de Néel de l'antiferromagnétique

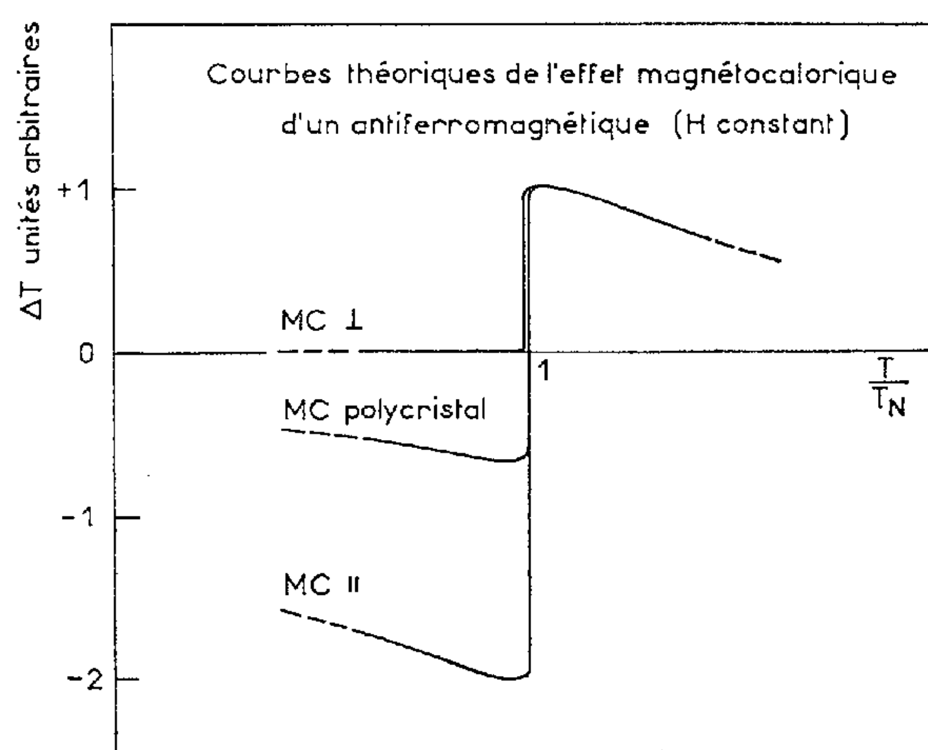
$$T_N = \frac{\mu I}{2k}(n - n'), \qquad \text{où} \quad \frac{I}{2} = I_{1\infty} = I_{2\infty} = \frac{N\mu}{2}.$$

La susceptibilité initiale $\chi_{\parallel}$, en fait valable pour les antiferromagnétiques

usuels dans tout le domaine de champ habituellement accessible, s'obtient selon la méthode de Bitter ([4]), en introduisant les deux coefficients n et n'

$$\chi_{\parallel} = \frac{d(\mathrm{I}_1 + \mathrm{I}_2)}{d\mathrm{H}} = \frac{\frac{\mu\mathrm{I}}{k}}{\frac{\mathrm{T}}{1-i^2} - (n+n')\frac{\mu\mathrm{I}}{2k}} = \frac{\mathrm{C}}{\frac{\mathrm{T}}{1-i^2} - \theta},$$

où $i^2 = (\mathrm{I}_{1sp}/\mathrm{I}_{1\infty})^2 = (\mathrm{I}_{2sp}/\mathrm{I}_{2\infty})^2$. $\chi_{\parallel}$ est maximum à T_N, point de Néel, où $\chi_{\mathrm{T}_N} = -1/n'$; T_N et θ sont liés par la relation $\mathrm{T}_N/\theta = (n-n')/(n+n')$. Au-dessus de T_N, $\mathrm{I}^2 = 0$, et l'expression donne immédiatement la loi du paramagnétisme $1/\chi = (\mathrm{T}-\theta)/\mathrm{C}$ qui s'extrapole vers zéro pour $\mathrm{T} = \theta$.



Pour $d(1/\chi_{\parallel})/d\mathrm{T}$ on obtient l'expression suivante valable dans toute l'échelle de température ($i^2 = 0$ pour $\mathrm{T} > \mathrm{T}_N$) :

$$\frac{d\left(\frac{1}{\chi_{\parallel}}\right)}{d\mathrm{T}} = \frac{1}{\mathrm{C}}\left[\frac{1 - i^2(1+2\mathrm{A})}{(1-i^2)^2}\right], \qquad \text{où} \quad \mathrm{A} = \frac{1}{\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_N(1-i^2)} - 1}$$

qui se calcule numériquement à partir des valeurs de l'aimantation réduite i d'un sous-réseau et sa température réduite T/T_N([5]). On trouve ainsi que $d(1/\chi_{\parallel})/d\mathrm{T}$ qui est constant et égal à $1/\mathrm{C}$ pour $\mathrm{T} > \mathrm{T}_N$, subit une discontinuité à T_N pour devenir négatif et égal $-2/\mathrm{C}$ puis décroît rapidement avec la température. Il s'ensuit que l'effet magnétocalorique $c_J d\mathrm{T} = \mathrm{T}/2\,[d(1/\chi_{\parallel})/d\mathrm{T}]\,d(\mathrm{J}^2)$ change de signe à T_N. $\Delta\mathrm{T}$ porté en fonction de J^2 est représenté à chaque température par une droite passant par l'origine; la pente de ces droites change brusquement de signe à T_N : exprimée en unités relatives elle passe de -2 à $+1$ au passage par T_N à températures croissantes. $\Delta\mathrm{T}$ mesuré à champ constant et porté en fonction de T devrait avoir une variation relative comme

indiqué sur la figure; l'importance de la discontinuité et la rapidité de la décroissance de l'effet de part et d'autre de $T/T_N = 1$ sont fonctions de n et n'.

L'expression de la susceptibilité $\chi_\perp$ a été donnée pour la première fois par L. Néel (7) puis par Van Vleck (6). Si l'on néglige l'énergie d'anisotropie, on obtient : $\chi_\perp = -1/n'$.

Puisque n' est indépendant de T, $d(1/\chi_\perp)/dT = 0$ et l'effet magnétocalorique mesuré dans ces conditions est nul au-dessous de T_N. Au-dessus de T_N le cristal est paramagnétique, $\chi = C/(T - \theta)$, et l'effet magnétocalorique redevient fini après une discontinuité à T_N.

Pour un polycristal il faut au-dessous de T_N, tenir compte de la répartition des cristallites et l'on obtient :

$$c_J\, dT = \frac{T}{6} \frac{d\left(\frac{1}{\chi_\parallel}\right)}{dT} d(J^2).$$

Les mesures que nous avons effectuées sur $MnAu_2$ (8) et MnAs (9) dans leurs états antiferromagnétiques concordent qualitativement avec les résultats ci-dessus.

Parmi les applications possibles de l'effet magnétocalorique d'un antiferromagnétique, en plus de l'identification d'un antiferromagnétique et de la détermination de ses paramètres, il y a peut-être la possibilité d'obtention de très basses températures. Ainsi avec un antiferromagnétique dont le point de Néel et le point de Curie seraient convenablement situés, près du zéro absolu, on pourrait penser à une désaimantation au-dessus de T_N, suivie d'une aimantation adiabatique au-dessous de T_N; de même on pourrait envisager d'aimanter adiabatiquement un antiferromagnétique au-dessous de son point de Néel, puis refroidir avec celui-ci un paramagnétique, à la désaimantation duquel on procéderait ensuite, ou *vice versa*.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

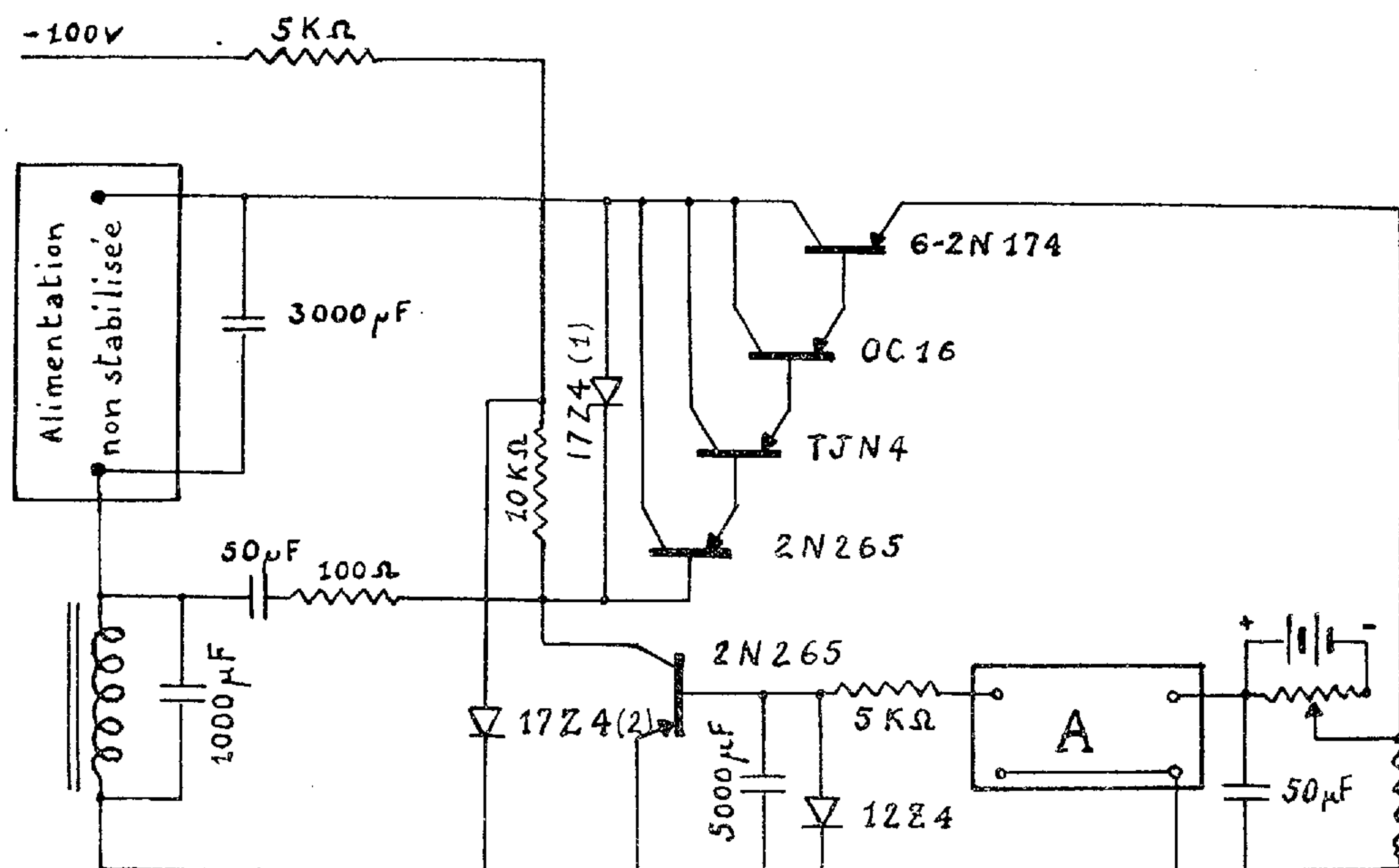
(1) P. WEISS et R. FORRER, *Ann. Phys.*, 5, 1926, p. 153.
(2) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 304.
(3) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.
(4) F. BITTER, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 79.
(5) R. BECKER et W. DÖRING, *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, 1939, p. 35.
(6) J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 85.
(7) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 5, 1936, p. 232.
(8) A. J. P. MEYER et P. TAGLANG, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 30.
(9) A. J. P. MEYER et P. TAGLANG, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1820.

(*Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Alimentation stabilisée à transistors destinée à alimenter un électro-aimant utilisé pour des études de résonance nucléaire.* Note (*) de M. **Michel Sauzade**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur de cette Note propose une alimentation régulée 70 V-15 A stable en courant à 3.10^{-5} près.

L'alimentation que nous avons réalisée est destinée à alimenter un électro-aimant Beaudoin du type IV dont les enroulements ont une résistance de 4,35 Ω et une self-inductance à 50 Hz d'environ 50 mH. Elle comporte une régulation de courant agissant aux très basses fréquences et à la fréquence zéro, et une régulation de tension pour les fréquences plus élevées (quelques hertz).



a. Alimentation. — Le courant continu est obtenu à partir du réseau triphasé non stabilisé. L'alimentation est constituée par un autotransformateur triphasé, un transformateur d'isolement à couplage triangle-étoile et 6 diodes Silec 2015. La tension d'ondulation à 300 Hz est partiellement absorbée par un condensateur de 3 000 μF.

b. Régulation de courant (*fig.* 1.). — On prélève une tension proportionnelle au courant qui traverse l'électro-aimant, aux bornes d'un shunt de 0,1 Ω. Ce shunt est constitué par une bande de manganin immergée dans l'huile. Cette tension est comparée à une tension de référence obtenue

par l'intermédiaire de deux piles au mercure et d'un montage potentiométrique. La tension de référence est rendue proportionnelle à la tension d'alimentation grâce à un couplage mécanique entre le potentiomètre et l'autotransformateur triphasé. La différence entre la tension prélevée aux bornes du shunt et la tension de référence est amplifiée par un amplificateur à courant continu de gain 100 000 dont le bruit ramené à l'entrée est d'environ 20 μV (préamplificateur PMC 12 et AMC 12 de la C.D.C.) [1]. Cet amplificateur attaque un transistor à grand gain de courant (2N 265) par l'intermédiaire d'un circuit RC permettant de stabiliser le système en introduisant un affaiblissement convenable. Ce transistor dont l'émetteur est à la masse, attaque un amplificateur de puissance constitué par les transistors 2N 265, TJN 4 et OC 16. L'élément régulateur est constitué par six transistors 2N 174 montés en parallèle.

La stabilisation de courant est obtenue en stabilisant la tension aux bornes du shunt. Ce procédé a l'avantage de ne mettre en jeu que de faibles tensions entre le collecteur et l'émetteur du transistor déphaseur [ce qui n'était pas le cas dans un schéma proposé par R. L. Garwin [2]] et, par suite, permet d'utiliser des transistors d'impédance d'entrée élevée. Une diode Zener (12 Z 4) protège la jonction émetteur-base du transistor déphaseur contre les surtensions pouvant survenir lorsque le système décroche. La diode Zener 17 Z 4 [1] limite la chute de tension dans les transistors 2N 174 à 13,5 V environ en cas de surtension trop importante sur le réseau. Le condensateur de 50 μF placé à l'entrée du préamplificateur évite la saturation de l'amplificateur par des tensions de fréquences élevées (en particulier pour la fréquence de 300 Hz).

c. Régulation de tension. — La nécessité d'affaiblir les tensions de fréquences élevées dans la chaîne de régulation de courant pour éviter que le système oscille, rend indispensable une régulation de tension pour les fréquences supérieures à quelques hertz et en particulier pour la fréquence 300 Hz. Cette contre-réaction est obtenue grâce à un condensateur de 50 μF qui relie une extrémité de l'enroulement de l'électro-aimant à la base du premier transistor de l'amplificateur de puissance (ceci est rendu possible grâce à l'impédance d'entrée élevée de cet amplificateur). Cette liaison provoque de plus un affaiblissement du gain du transistor déphaseur pour les fréquences élevées grâce au condensateur de 1000 μF placé aux bornes de l'enroulement de l'électro-aimant et contribue ainsi à la stabilité de la chaîne de régulation de courant.

d. Performances. — La tension de ronflement aux bornes de l'électro-aimant est de 13 mV à pleine charge. Le courant à pleine charge (15 A) varie de 0,5 mA lorsque la tension du réseau varie de ± 5 %. Nous espérons pouvoir améliorer la régulation en courant d'un facteur 10 en utilisant un amplificateur continu de bruit plus faible. L'observation du déplacement

d'une raie de résonance nucléaire confirme les résultats énoncés précédemment.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
(1) Compagnie des Compteurs.
(2) R. L. GARWIN, *Rev. Sc. Instr.*, mars 1958, p. 223.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Faculté des Sciences, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Laboratoire de Recherches de la R. N. U. R.*)

OPTIQUE. — *Détermination des constantes optiques de couches très minces de plomb sous vide et dans l'air.* Note (*) de M. **JEAN TROMPETTE**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a étudié expérimentalement les changements des propriétés optiques des couches très minces de plomb lorsqu'elles passent du vide dans l'air. On a mis en évidence une importante variation des indices de la couche pour les courtes longueurs d'onde. L'épaisseur des couches ne paraît pas varier lorsqu'elles subissent l'action de l'air.

Les couches très minces de plomb n'ont fait l'objet, à notre connaissance, que d'un petit nombre d'études. G. B. Sabine (1) a déterminé dans l'air le facteur de réflexion de couches très épaisses entre 400 et 4400 Å. H. Hartzler (2) a mesuré le facteur de transmission, en incidence normale, de couches épaisses de divers métaux, parmi lesquels le plomb, pour rechercher une bande de transparence. Il ne semble pas que les couches très minces, d'épaisseur inférieure à 50 mμ aient été étudiées. Il nous a donc paru intéressant de faire cette étude sous vide, et dans l'air, au moyen de l'appareillage que nous avons mis au point (3).

Les couches ont été projetées simultanément sur un support prismatique en quartz cristallin et sur une lame de quartz à faces planes et parallèles, à la vitesse de 1 mμ à la seconde, sous une pression de 5.10^{-5} mm Hg. On a mesuré, les facteurs de transmission T, de réflexion côté air R et côté support R', pour quatre longueurs d'onde : $\lambda = 3700$ Å, $\lambda = 4358$ Å, $\lambda = 5461$ Å et $\lambda = 7000$ Å. Le changement de phase à la réflexion, côté support, φ'_r, a été mesuré seulement pour $\lambda = 5461$ Å.

Dans le vide les propriétés optiques varient lentement. Pour éviter que leur variation en fonction du temps ne nuise à la détermination des constantes optiques, on a groupé les mesures concernant une même longueur d'onde. En agissant de cette façon T, R et R' ne varient que de quelques millièmes en valeur absolue pendant le temps nécessaire pour faire ces mesures.

En général, les facteurs de réflexion et de transmission, ainsi que le changement de phase φ'_r, varient lorsqu'on fait entrer l'air dans l'évaporateur. Ces

variations sont très rapides. Des mesures de facteurs de transmission pour $\lambda = 5461$ Å, faites immédiatement après l'entrée de l'air et faites 15 h après, montrent que T n'a pas changé durant ce laps de temps. L'action de l'air est donc instantanée. Elle est pratiquement nulle pendant les heures qui suivent l'entrée de l'air dans la cloche. La couche d'oxyde qui se forme doit être complètement protectrice. On remarque que les variations de T, lorsqu'on passe du vide à l'air, sont importantes pour les grandes longueurs d'onde et les faibles épaisseurs, alors que R ne varie que très peu, tandis que R′ diminue de plus de 10 %. Dans les mêmes conditions, R et R′ varient davantage, pour $\lambda = 3700$ Å, que dans le visible. Le changement de phase φ'_r, pour $\lambda = 5461$ Å est toujours un retard qui va en augmentant avec l'épaisseur. Pour une couche donnée, l'entrée de l'air tend à augmenter le retard.

Il est à noter que ces couches, dans l'air, ne sont pas encore conductrices. Elles ne le deviennent que pour des épaisseurs supérieures à 65 mμ. Les indices et l'épaisseur réelle, déterminés par la méthode de Malé ([4]), sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Indices et épaisseur de couches minces de plomb sous vide et dans l'air.

d_m (mμ).	Vide.			Air.		
	d.	ν.	$\varkappa$.	d.	ν.	$\varkappa$.
			$\lambda = 3700$ Å.			
11,4	24	2,25	0,56	23	1,9	0,76
17,1	29	3,0	0,9	29	2,15	1,1
22,6	32	4,4	0,88	26	2,25	1,8
28,5	36	4,0	1,1	31,5	1,75	1,95
34,2	43,7	3,5	1,2	41	1,3	1,6
			$\lambda = 4358$ Å.			
11,4	26	2,0	0,36	23	2,05	0,55
17,1	29	2,45	0,65	30	2,45	0,9
22,6	33	3,45	0,76	–	–	–
28,5	36	3,9	1,3	–	–	–
34,2	43	3,14	1,29	37	1,8	2,08
			$\lambda = 5461$ Å.			
11,4	21	2,0	0,3	23,3	1,9	0,4
17,1	27	2,4	0,6	27,8	2,3	0,62
22,6	33	2,65	0,7	30,2	2,7	1,0
28,5	33	3,55	1,06	35	3,35	1,0
34,2	38	4,35	0,78	42,5	3,2	1,28
			$\lambda = 7000$ Å.			
11,4	20	2,1	0,35	24	1,9	0,34
17,1	27	2,45	0,45	24	2,4	0,6
22,6	36	2,5	0,62	33,6	2,6	0,85
28,5	37	2,8	0,95	33,8	2,8	1,15
34,2	45	3,4	1,02	42,2	3,0	1,2

Si l'on trace les courbes donnant ν et χ, en fonction de l'épaisseur massique, on constate que dans le visible ν et χ ne varient que très peu lorsqu'on passe du vide à l'air. Par contre, dans l'ultraviolet, ν et χ varient davantage, dans les mêmes conditions. Ces faits sont nettement visibles sur la figure 1 qui donne les variations des indices en fonction de l'épaisseur massique pour $\lambda = 7\,000$ Å et $\lambda = 3\,700$ Å.

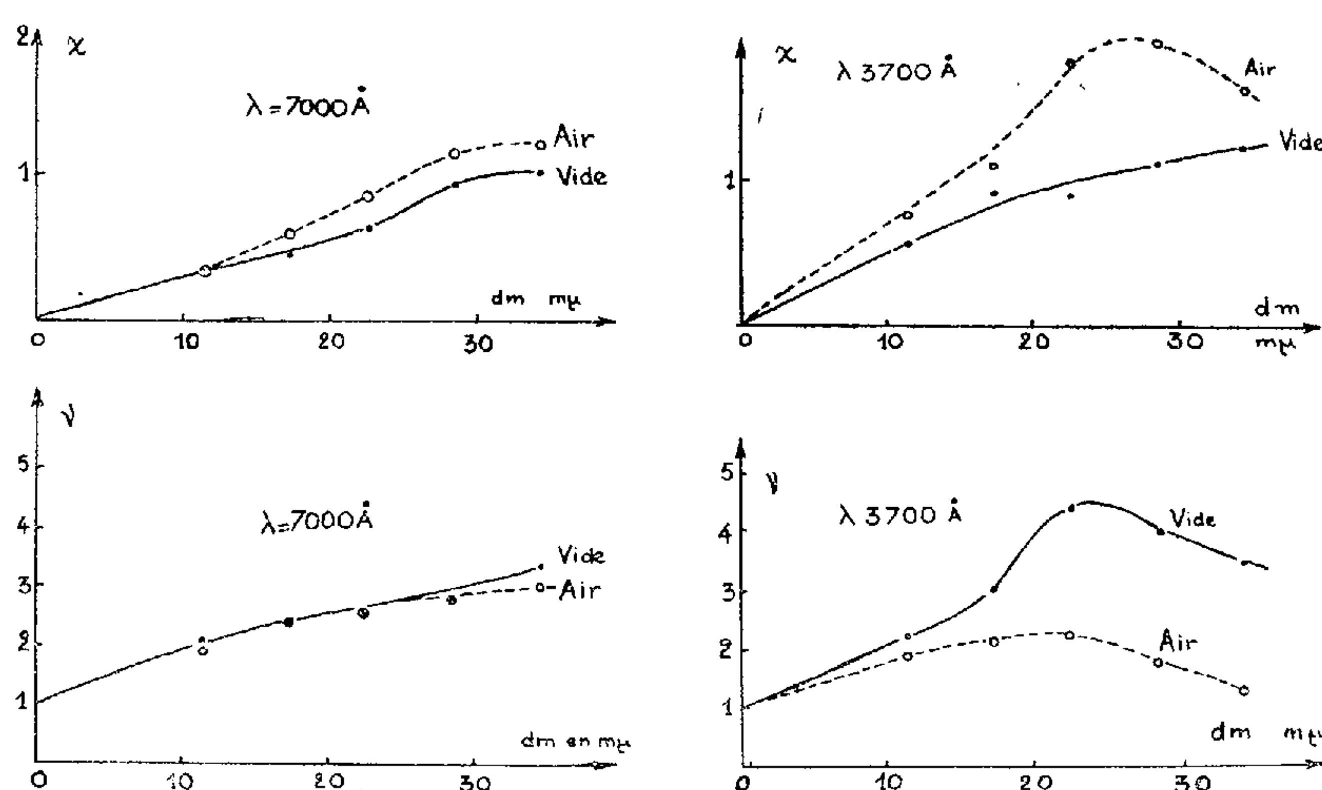


Fig. 1. — Variations des indices des couches très minces de plomb déposées sur quartz en fonction de l'épaisseur massique, sous vide et dans l'air.

Pour une même couche et pour plusieurs longueurs d'onde, dans le vide et dans l'air, les épaisseurs déterminées sont assez voisines; *il ne paraît pas y avoir de variation systématique de l'épaisseur lorsque la couche passe du vide à l'air*. La variation des indices devrait s'expliquer par une variation de structure de la couche sous l'effet de la pression, et par l'oxydation superficielle des microcristallites.

Il est cependant très difficile de se rendre compte, ici, de l'importance relative des deux phénomènes.

La moyenne des épaisseurs pour une même couche, donne les coefficients de remplissage suivants : 0,49, 0,61, 0,70, 0,82 et 0,82. Ces valeurs sont comparables aux coefficients de remplissage des couches minces de palladium ([5]).

(*) Séance du 5 janvier 1959.

([1]) G. B. Sabine, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.

([2]) H. Hertzler, *J. Opt. Soc. Amer.*, 24, 1934, p. 339.

([3]) J. Trompette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 753.

([4]) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

([5]) D. Malé et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 128.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectre Raman de l'aniline en phase liquide.* Note de M. **André Kahane** et Mme **Josette Kahane-Paillous**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude du spectre Raman de l'aniline en phase liquide : on évite la décomposition de l'aniline sous l'effet de la lumière en opérant à — 4°C. Observation de 51 raies dont 26 proviennent de vibrations fondamentales.

L'observation du spectre Raman de l'aniline en phase liquide est rendue difficile par le fait que ce composé présente une grande sensibilité à la lumière : le liquide irradié jaunit rapidement par suite de la formation de produits d'oxydation colorés et l'augmentation de son pouvoir absorbant dans la région spectrale utilisée (voisinage de la raie 4 358 Å du mercure) affaiblit considérablement le phénomène de diffusion Raman. Aussi les données existant en spectrographie Raman pour l'aniline sont-elles moins nombreuses et moins sûres que celles dont on dispose pour des composés analogues [*voir* par exemple (1)]. Cependant, Venkateswaran et Pandya (2) ont obtenu un spectre plus riche en utilisant un dispositif expérimental permettant de remplacer l'aniline irradiée par un produit fraîchement distillé dès qu'une teinte jaune apparaissait. Ils ont ainsi relevé 39 raies Raman dont ils ont mesuré la fréquence et le degré de polarisation, et pour lesquelles ils ont proposé une attribution.

Nous avons pensé qu'il serait possible de diminuer dans une grande proportion la vitesse de formation des produits d'oxydation de l'aniline en opérant à aussi basse température que possible.

L'aniline cristallisant à — 7° C, nous avons maintenu la température à — 4° C pendant toute la durée d'exposition. Nous avons employé un dispositif expérimental servant ordinairement à l'étude des spectres Raman de cristaux à basse température. Le spectrographe utilisé est un appareil Huet à deux prismes d'ouverture $f/1,9$ et de dispersion 30 Å/mm dans la région étudiée. L'aniline (produit Prolabo RP bidistillé) a été irradiée par deux arcs à mercure Gallois haute pression.

Dans une première expérience d'une durée de 20 h, nous avons observé un très faible jaunissement de l'échantillon et nous avons obtenu un spectre riche mais peu intense. Dans une deuxième expérience, l'échantillon a été irradié à travers deux filtres de nitrobenzène en solution dans l'alcool, destinés à éliminer les raies 4 046 et 4 078 Å du mercure. Le jaunissement a été insensible pendant la durée de la pose (40 h) et le spectre obtenu s'est révélé beaucoup plus intense que dans le premier cas.

Nous y avons relevé 51 raies Raman dont 26 correspondent à des fréquences de modes normaux de vibration de la molécule d'aniline. 18 autres

raies correspondent à des combinaisons de ces fréquences. Nous n'avons pu donner aucune interprétation pour 7 des raies relevées.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les fréquences fondamentales observées (en cm^{-1}) en indiquant entre parenthèses l'intensité relative des raies Raman qui leur correspondent.

124 (1), 166 (1), 231 (4), 381 (2 dL) (*), 405 (1) ?, 530 (3), 620 (4), 759 (3 dL), 815 (8), 825 (7), 997 (10), 1027 (9), 1107 (2 ddLL), 1154 (6), 1175 (5), 1272 (7 dL), 1385 (3 LL), 1550 (4 L), 1601 (9), 1613 (2), 2 492 (5 dL), 2 862 (4 dL), 3 045 (6 dL), 3 346 (8), 3 490 (3).

(*) d, raie diffuse; dd, raie très diffuse; ?, raie douteuse; L, raie large, LL, raie très large.

Une discussion approfondie des résultats obtenus, donnant en particulier l'attribution des fréquences fondamentales aux différents modes normaux de vibration, sera publiée ultérieurement en même temps qu'un travail sur le spectre d'émission dans le proche ultraviolet de la vapeur d'aniline.

(1) KOHLRAUSCH, *Ramanspektren*, Springer, Leipzig, 1943.
(2) VENKATESWARAN et PANDYA, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 15 A, 1942, p. 390.

(*Laboratoire des Recherches physiques*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e
et Laboratoire de Chimie physique, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre infrarouge, dans la région de 3 μ, de divers échantillons de quartz clair et irradié aux neutrons.* Note (*) de M. **ARMAND HADNI**, Mlle **LUCIENNE TAUREL**, MM. **MICHEL PAILLETTE** et **ALI LANKOANDE**, transmise par M. Louis Néel.

Description d'une structure fine, variable suivant les échantillons et attribuée à des impuretés ou des défauts de réseau. Elle est modifiée par irradiation aux neutrons.

Le quartz présente une bande d'absorption bien connue entre 2,7 et 3,4 μ, décomposable en raies (1), (2). Nous avons constaté que cette structure fine, qui dépend des échantillons examinés, peut comporter neuf raies que nous désignerons comme suit :

B = 2,70 μ (3 703 cm^{-1});	C = 2,76 μ (3 623 cm^{-1});	D = 2,83 μ (3 533 cm^{-1});
E = 2,89 μ (3 494 cm^{-1});	F = 2,93 μ (3 412 cm^{-1});	G = 3,00 μ (3 334 cm^{-1});
H = 3,10 μ (3 226 cm^{-1});	I = 3,26 μ (3 067 cm^{-1});	J = 3,38 μ (2 958 cm^{-1}).

Les divers cristaux que nous avons examinés ont les provenances suivantes :

— échantillons I et II, Madagascar, excellente qualité optique;

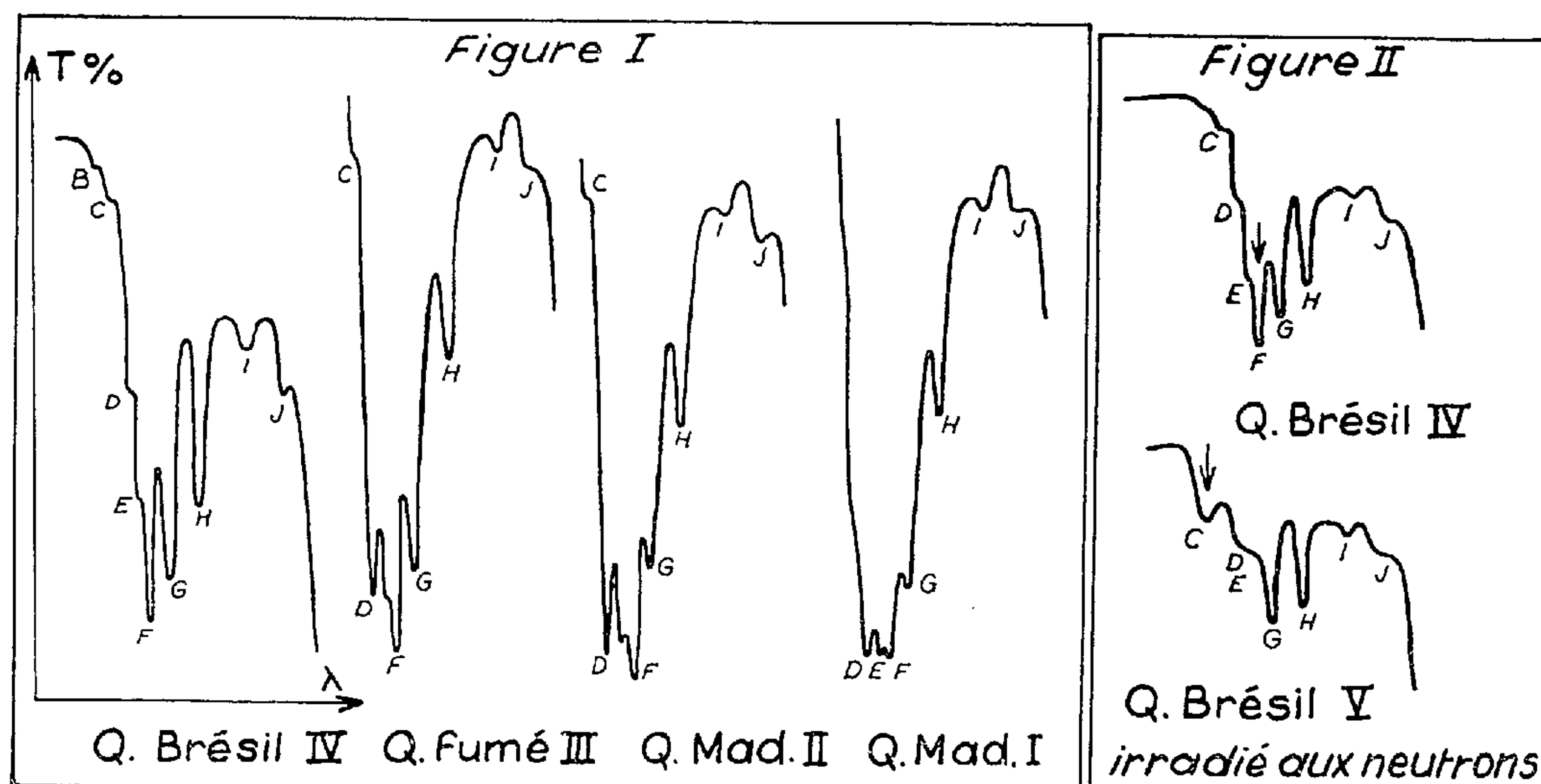
— échantillon III, Madagascar, quartz fumé;

— échantillon IV, Brésil, excellente qualité optique;

— échantillon V, identique à l'échantillon IV ayant subi une irradiation par les neutrons (dose totale : $6,72 . 10^{17}$ neutrons thermiques, $3,30 . 10^{18}$ neutrons rapides).

Pour tous les cristaux concernant la figure 1 (épaisseur égale à 25 mm), la raie F est la plus intense et l'on a :

$$F > G > H > I = J.$$



Toutefois, la raie H est particulièrement marquée dans le cas du quartz du Brésil et suffirait à le caractériser s'il ne présentait des différences encore plus nettes :

Pour le quartz du Brésil (IV), les coefficients d'absorption des raies D et E sont très faibles, ils sont égaux ou supérieurs à celui de la raie G, respectivement dans les échantillons (III) et (II); ils sont égaux à celui de la raie F dans le cas de l'échantillon (I).

On notera que le quartz fumé naturel (III) est plus transparent dans cette région du spectre que le quartz incolore (II), la différence des transmissions atteint 20 % au centre de la bande et diminue de part et d'autre; une mesure effectuée à l'aide d'un appareil à double faisceau montre qu'il n'apparaît aucune différence de structure fine.

Aucun des coefficients d'absorption de ces raies ne semble intrinsèque. Contrairement à l'hypothèse de certains auteurs ([1]), ([3]), ([4]), il faut attribuer leur origine à des impuretés ou à des défauts de réseau.

L'échantillon (IV) a été coupé en deux cubes de côté égal à 10 mm; la figure 2 représente les spectres d'absorption de ces deux échantillons, l'un ayant été irradié aux neutrons (V). Une résolution meilleure nous

permet de préciser les résultats de Primak ([5]). La raie F, la plus intense avant l'irradiation, disparaît complètement et la raie C qui caractérise l'absorption de certaines catégories de silices est renforcée. De plus, les raies D et E se confondent.

D'autre part, nous avons constaté que la raie F du quartz incolore est exaltée par rapport aux raies E, G et H lorsque la lumière traverse le cristal suivant la direction de l'axe optique.

Le résultat le plus important de cette étude est que la bande C apparaît déjà faiblement dans le quartz naturel. Il semblerait donc que le quartz naturel contienne déjà des défauts de réseau identiques à ceux qui existent dans la silice. Par irradiation, le nombre des défauts de réseau augmente, comme le montre l'étude de l'intensité de la lumière diffusée qui, pour l'échantillon V (avec $\lambda = 5\,460$ Å) est huit fois plus considérable après irradiation.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

([1]) Dreish, *Z. Phys.*, 42, 1927, p. 426.

([2]) Drummond, *Proc. Roy. Soc.*, A 153, 1936, p. 318.

([3]) Plyler, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 48.

([4]) Saksena, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 12 A, 1941, p. 93.

([5]) W. Primak, Fusch et Day, *J. Amer. Cer. Soc.*, 38, 1955, p. 136.

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Influence d'un champ magnétique sur les raies de fluorescence bleue ou d'absorption lumineuse de certains cristaux de sulfure de cadmium pur refroidis à 4,2°K.* Note (*) de MM. **Evgueni F. Gross, Edmond Grillot, Boris P. Zakhartchenia** et Mme **Marguerite Bancie-Grillot**, présentée par M. Francis Perrin.

Un dédoublement Zeeman a pu être observé sur trois raies de fluorescence de cristaux de sulfure de cadmium pur préparés par sublimation avec fort gradient de température, refroidis à 4,2°K. Cet effet n'est accompagné d'aucun déplacement diamagnétique ([1]).

Dans une précédente Note ([2]), nous avons apporté des précisions complémentaires sur une nouvelle sorte d'émission fluorescente manifestée à 4,2° K par certains cristaux de sulfure de cadmium pur, que deux d'entre nous avaient précédemment observée et avaient attribuée à l'annihilation d'excitons ([3]). Nous avons également étudié le spectre d'absorption lumineuse à 4,2° K des mêmes cristaux, qui s'est révélé moins complexe que celui d'échantillons du même composé préparés par d'autres méthodes ([4]). Nous avons enfin signalé la polarisation perpendiculaire à l'axe sennaire du cristal, d'une part de l'ensemble des raies de fluorescence, d'autre part de l'absorption lumineuse limite.

Poursuivant nos recherches, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence que peut exercer un puissant champ magnétique sur ces raies de fluorescence ou sur ces raies d'absorption. Ces travaux ont été également effectués à l'Institut physicotechnique de l'Académie des Sciences, à Léningrad.

L'échantillon étudié était un monocristal ayant pour dimensions : 4×2 mm $\times$ 50 à 60 μ. Les caractéristiques de son émission fluorescente comme de son absorption lumineuse étaient celles décrites précédemment (²). Disposé dans une orientation cristallographique repérée, il était installé dans un cryostat à hélium liquide suffisamment étroit pour pouvoir être lui-même placé dans l'entrefer d'un puissant électro-aimant. La fluorescence était excitée par la raie 3 650 Å du mercure. La lumière était analysée à l'aide d'un spectrographe à réseau de 2 m de distance focale, utilisé dans le premier ou le deuxième ordre et ayant, dans ce dernier, une dispersion d'environ 1,7 Å/mm dans la région spectrale considérée.

La nécessité d'employer ici une très mince fente d'entrée du spectrographe (0,03 mm) et de limiter l'exposition photographique au temps séparant deux remplissages successifs du cryostat en hélium liquide, ne nous a permis d'observer l'influence du champ magnétique que sur les raies les plus fines et les plus intenses du spectre de fluorescence.

1. *Champ magnétique perpendiculaire à l'axe sennaire du cristal.* — Dans une première série d'expériences, nous avons placé le cristal de telle sorte que son axe sennaire soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué. Comme le montre la photographie 1, obtenue avec un champ magnétique de 28 000 Oe, la raie de fluorescence la plus intense $\lambda = 4\,870,0$ Å, ainsi que la raie voisine $\lambda = 4\,868,2$ Å (²), beaucoup moins intense, se sont alors montrées dédoublées. Sur le cliché photographique original, on distingue aussi, assez faiblement que la raie $\lambda = 4\,861,4$ Å est également dédoublée. L'écartement entre les deux composantes remplaçant chaque raie est respectivement, dans l'ordre précédent : 0,58, 0,8 Å et 1,2 à 1,3 Å.

D'une manière analogue aux raies simples observées en l'absence de champ magnétique, les composantes de ces doublets sont constituées de lumière polarisée perpendiculairement à l'axe sennaire du cristal. Elles restent, en effet, parfaitement observables à travers un nicol orienté $E \perp c$ (donc $E // H$); l'extinction est, au contraire, presque totale si l'on tourne le nicol de 90°. Ainsi, *les doublets sont constitués de composantes* π; pour cette orientation du cristal par rapport au champ magnétique, les composantes σ ne sont pas observables.

2. *Champ magnétique parallèle à l'axe sennaire du cristal.* — Au contraire, l'observation de composantes σ devient possible lorsque la même expérience est faite en disposant le cristal de telle sorte que son axe sennaire

soit parallèle au champ magnétique. Mais dans ces conditions, aucune de ces trois raies ne manifeste de dissociation Zeeman, comme le montre la photographie 2 reproduisant le spectre alors obtenu pour H = o et H = 28 000 Oe.

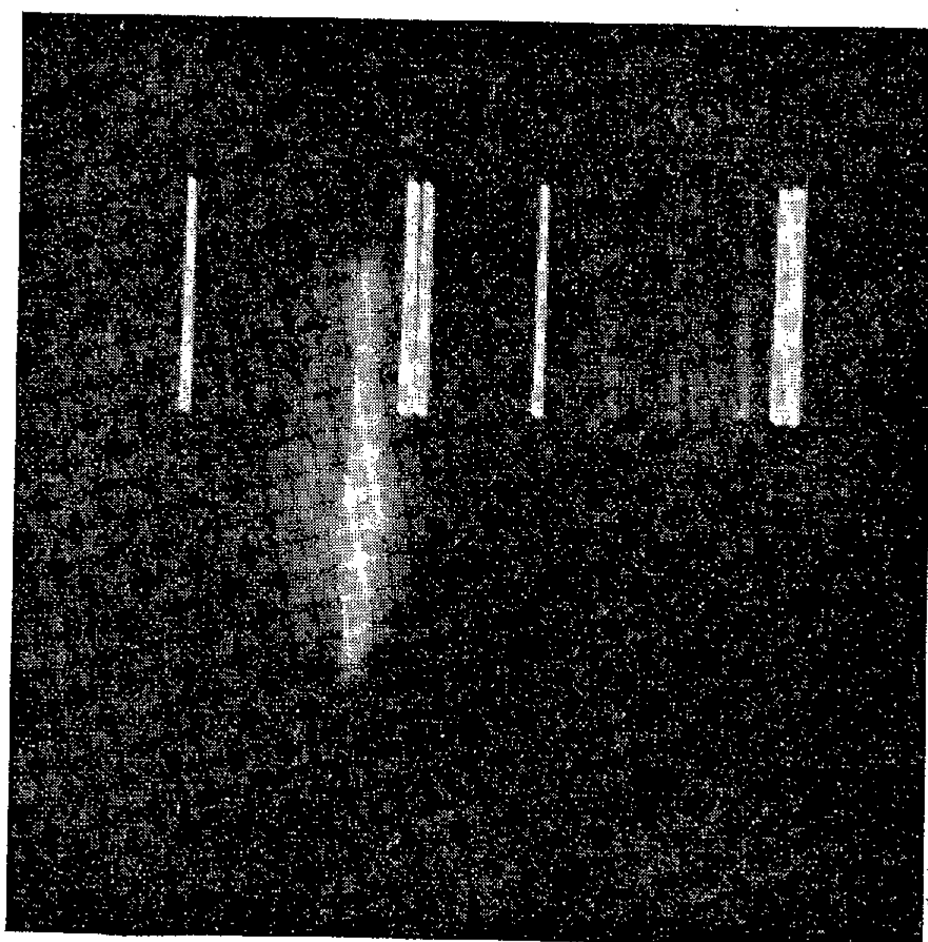


Fig. 1.

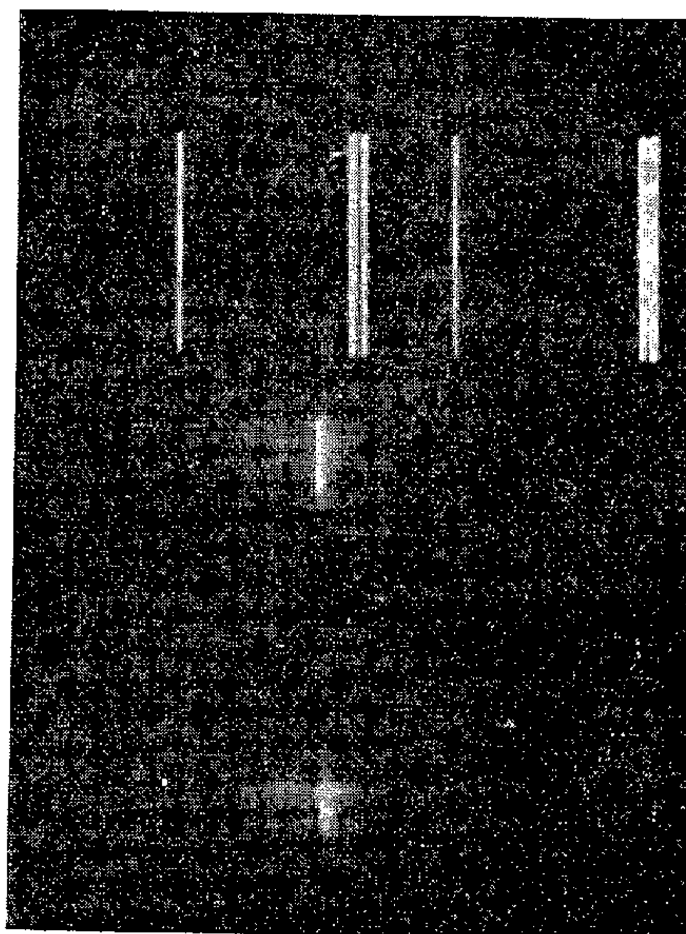


Fig. 2.

En résumé, selon l'orientation du cristal, le champ magnétique fait apparaître, soit un doublet de composantes π, soit une seule raie correspondant à une composante σ. Ce résultat rappelle ceux observés dans quelques cristaux contenant des ions de terres rares.

Par contre, quelle que soit l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique, le centre de gravité des composantes ne montre aucun déplacement sensible vers les grandes longueurs d'onde. Observé, par contre, dans le cas du protoxyde de cuivre ([1]), un tel déplacement indique que le système émetteur possède un électron de grande orbite par rapport aux paramètres réticulaires. Inversement, si l'on admet que la série des raies de luminescence observées dans cette sorte de cristaux de sulfure de cadmium est due à l'annihilation d'excitons ([3]), l'absence de déplacement diamagnétique indiquerait que les rayons d'orbites de ces excitons seraient beaucoup plus petits que dans le cristal de protoxyde de cuivre.

Étude de l'absorption lumineuse. — Nous avons également effectué quelques recherches sur l'influence du champ magnétique sur les raies d'absorption lumineuse du même cristal. Sans analyseur, ou avec un nicol orienté E//c, la raie d'absorption $\lambda = 4\,869,1$ Å est trop faible pour qu'un effet Zeeman ait pu être observé nettement. En disposant le nicol E $\perp$ c,

la limite d'absorption est déplacée ([2]); seule la raie d'absorption précédente subsiste : elle est beaucoup plus intense et sa largeur atteint 1,62 Å. En plaçant alors le cristal dans un champ magnétique de 28 000 Oe, dirigé perpendiculairement à son axe sennaire, cette raie d'absorption à bords très nets s'élargit jusqu'à 2,24 Å. Cet effet pourrait provenir du dédoublement du niveau en deux composantes empiétant l'une sur l'autre. Comme ici, on a l'orientation E//H, il s'agirait encore d'un doublet π, rappelant le fait constaté en fluorescence. Des expériences seront ultérieurement effectuées pour tenter de confirmer ce résultat.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 68.

([2]) M. Bancie-Grillot, E. F. Gross, E. Grillot et B. S. Razbirine, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 86.

([3]) E. Grillot, M. Bancie-Grillot, P. Pesteil et A. Zmerli, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1794; E. Grillot, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 822.

([4]) E. F. Gross et M. A. Iakobson, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 102, 1955, p. 485.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la formation d'astate* 210 *et* 211 *par spallation du thorium* 232 *par des protons de* 160 MeV. Note de MM. **Marc Lefort**, **Gabriel Simonoff** et **Xavier Tarrago**, présentée par M. Francis Perrin.

Au cours de recherches effectuées au synchrocyclotron d'Orsay sur les réactions de spallation du thorium 232 par des protons de 160 MeV, on a pu mettre en évidence par séparation radiochimique et analyse des spectres α les isotopes de l'astate de masses 210 et 211, et calculer leur section efficace de formation.

Les réactions nucléaires dites de spallation sont produites par des particules accélérées à une énergie suffisante pour que plusieurs nucléons ou fragments légers de noyau soient émis par le noyau cible. Pour les noyaux lourds soumis à des protons d'énergie 160 MeV, les calculs indiquent que l'interaction directe de la particule incidente avec un ou plusieurs nucléons conduit à la sortie moyenne de 0,9 neutron et 0,5 proton par choc inélastique ([1]). L'énergie restant dans le noyau conduit alors au phénomène d'évaporation de nucléons, principalement de neutrons, puis lorsque le paramètre Z^2/A a atteint une valeur assez élevée, la fission entre en compétition avec l'évaporation.

La séparation radiochimique des différents éléments ainsi produits et l'étude de leur décroissance par émission α, β^- ou capture électronique nous ont permis de mesurer les sections efficaces de diverses réactions qu'on peut écrire schématiquement (p, xp, yn) induites sur le thorium 232 par des protons accélérés à 160 MeV dans le synchrocyclotron de la Faculté des Sciences de Paris à Orsay ([2]).

Au cours des ces recherches qui seront décrites en détail par l'un de nous ([3]),

il a été possible d'identifier deux isotopes de l'astate de masses 210 et 211. ^{210}At a été également trouvé par Lindner et Osborne ([3]) au cours de travaux sur la spallation de ^{232}Th par des protons de 340 MeV, et ^{211}At par Kourtchatov et al. ([5]) en bombardant du bismuth par des protons de 480 MeV.

1. *Séparation et identification de l'astate.* — Après attaque acide de la cible de thorium métallique irradiée pendant quelques minutes par un faisceau d'intensité moyenne de quelques microampères, on a isolé par dépôt électrolytique spontané sur argent les éléments 84 et 85. D'après des expériences de contrôle effectuées avec le polonium 210, le rendement de dépôt dans les conditions où nous avons opéré est de 89 % pour le polonium et certainement supérieur pour l'astate (HNO_3 0,3 N, lame d'argent de 20 cm^2 de surface tournant rapidement). Des précautions ont été prises pour recueillir l'astate qui aurait pu être volatilisé au moment de l'attaque de la cible. On a utilisé pour cela un récipient entièrement étanche composé de deux parties. La première servait à l'attaque de la cible, à l'évaporation sous un léger vide de la solution d'attaque et à la reprise par HNO_3 0,3 N. Dans la seconde on condensait l'astate et le polonium éventuellement volatilisés dans un piège à azote liquide. L'ensemble de l'appareil, sauf le piège, était chauffé sous épiradiateur pour éviter les dépôts sur les parois. Dans les deux parties du récipient on faisait tourner ensuite une lame d'argent. Les trois quarts de l'astate ont été récupérés dans le produit de l'attaque et le dernier quart dans les produits de la distillation. Le polonium restait par contre presque entièrement dans la première partie. On a vérifié qu'aucun émetteur α n'était déposé dans d'autres parties de l'appareil. Les sources étaient prêtes pour l'analyse des rayons α 1 h et demie après la fin de l'irradiation.

L'analyse des raies α était faite à l'aide d'une chambre d'ionisation à collection électronique et d'un sélecteur d'amplitude à 50 canaux. Nous avons mis en évidence ainsi, outre le polonium 210, l'astate 210 qui, par capture électronique de période 8,3 h conduit au polonium 210 dont on a observé l'accumulation par la raie α de 5,3 MeV. L'astate 211 de 7,5 h de période a été identifié à la fois par l'énergie de ses rayons α de 5,86 MeV (40,9 %) et par le polonium 211 (énergie α de 7,44 MeV) issu de la décroissance par capture électronique (59,1 %).

2. *Sections efficaces.* — Les sections efficaces absolues ont été déterminées en irradiant en même temps que le thorium une feuille mince de 1/100e de millimètre d'aluminium. La réaction ^{27}Al (p, $p\,3n$) ^{24}Na a une section efficace égale à $9{,}0.10^{-3}$ barns pour 160 MeV ([6]). La mesure de l'intensité β^- du sodium 24 permet donc de calculer le flux de protons arrivant sur la surface du thorium.

Nous avons trouvé $0{,}21.10^{-3}$ barns *pour* ^{211}At *et* $1{,}8.10^{-3}$ barns *pour* ^{210}At. Ces valeurs sont relativement importantes comparées à la section efficace totale de choc inélastique (1,6 à 1,8 barns) et nous nous sommes demandés si

elles ne correspondaient pas à des éléments plus lourds à vie courte qui, par filiation, conduiraient à ces deux isotopes. Par exemple, on peut imaginer que par émissions α, ${}^{210}_{85}$At proviendrait de ${}^{218}_{89}$Ac et ${}^{214}_{87}$Ac. Mais aucun de ces parents n'est connu. De même on ne peut trouver aucun nuclide connu de vie courte qui par capture conduirait à ^{210}At et l'émanation 211 a une période trop longue (16 h) pour que de l'astate se soit accumulé avant la séparation.

La formation par spallation des isotopes de l'astate de masses 210 et 211 correspondrait en principe au départ de 6 protons et de 16 et 17 neutrons (réaction p, $6p$, $16n$). Les calculs basés sur le mécanisme de cascade d'interaction directe suivie de l'évaporation du noyau composé excité ne permettent de rendre compte du départ d'un aussi grand nombre de nucléons, et particulièrement de protons, avec une probabilité correspondant aux sections efficaces observées. Une hypothèse consisterait à imaginer qu'outre l'évaporation et la fission, un phénomène d'émission α pourrait avoir lieu à partir du noyau excité (par exemple ici ${}^{219}_{89}$Ac), en supposant que l'énergie d'excitation soit en quelque sorte localisée. Cette idée a été exprimée dans un autre domaine, celui des réactions photonucléaires, par Igo et Wegner (7).

(1) Metropolis, Bivins, Storm, Turkevich, Muller et Friedlander, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 185.
(2) Joliot, *L'âge nucléaire*, 11, 1958, p. 183; Riou, *ibid.*, 12, 1958, p. 245.
(3) Simonoff, *Thèse* (en préparation).
(4) *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 378.
(5) *J. Eksp. Teor. Fiz.*, 35, 1958, p. 56.
(6) Hicks, Stevenson et Nervick, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1390.
(7) *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1364.

(Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Haute résolution et mesure des champs faibles par la résonance magnétique nucléaire.* Note de MM. **Gilbert Hochstrasser**, **Georges Béné** et **Richard Extermann**, transmise par M. Louis Néel.

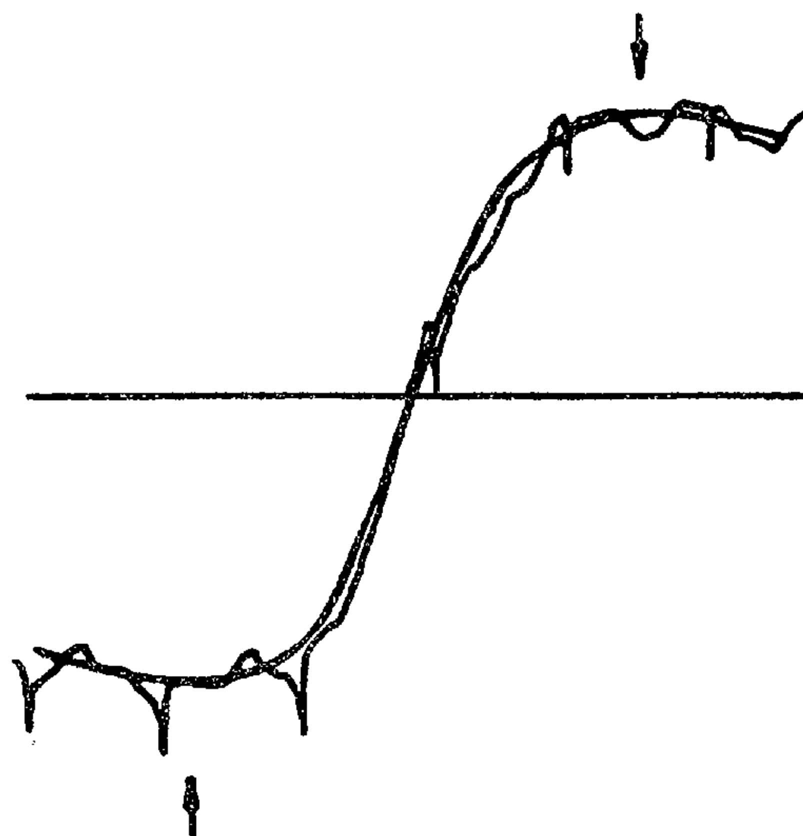
Un échantillon d'une substance telle que l'eau, contenant des protons en quantité importante, placé dans un champ alternatif constant H_0 et soumis à un champ magnétique alternatif H_1 perpendiculaire au premier, est le siège d'une résonance magnétique dipolaire pour une fréquence du champ H_1 définie par $\omega = \gamma H_0$ où, pour le proton

$$\gamma = 2,6753.10^4 \text{ gauss}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

L'acuité de la résonance dépend de divers facteurs. On l'explique habituellement en indiquant la largeur de raie, c'est-à-dire la demi-largeur

à mi-hauteur de la courbe d'absorption, qui est égale à la demi-distance entre extrema de la courbe de dispersion.

Voulant procéder à des mesures de largeurs de raies très faibles, inférieures à 0,1 mg (= 10^{-4} gauss), nous avons construit un spectromètre fonctionnant dans le champ terrestre (H_0 = 0,4522 gauss), donc à la fréquence de 1925 c/s. Il est composé d'un oscillateur à quartz, débitant dans un pont en T ponté dont l'une des branches est occupée par une bobine d'un volume utile de 6 dm³ (Q $\simeq$ 130), d'un amplificateur accordé, d'un « lock-in » sans modulation et d'un enregistreur.



Benzène, très en-dessous de la saturation, $\Delta H \simeq$ 10,5 μg, rapport $s/b \cong$ 20.

Nous avons cherché à obtenir la plus haute résolution possible. Celle-ci dépend de la stabilité de la fréquence, mais surtout de l'homogénéité du champ H_0, aussi nous sommes-nous placés près de la station de Jussy de l'Institut de Physique [1], lieu éloigné de tout bâtiment de béton armé et de toute ligne à courant continu. La tête de mesure est absolument exempte de fer et de nickel et est placée dans un chalet monté sans pièce de fer, situé à 30 m de l'électronique et de ses transformateurs. La fréquence a été choisie telle que le champ d'appoint à ajouter au champ terrestre pour obtenir la résonance soit aussi faible que possible afin que l'inhomogénéité due aux bobines qui créent ce champ d'appoint soit minime. Pour essayer l'installation, nous avons choisi une substance dont la largeur de raie soit aussi faible que possible, le benzène, pour lequel on peut prévoir $\Delta H \simeq$ 2 μg (2.10^{-6} gauss). Les nombreuses mesures que nous avons faites nous donnent $\Delta H \simeq$ 10 μg. L'élargissement ainsi constaté provient sans doute de la dissymétrie des bobines créant le champ d'appoint lequel est égal à — 6,7 mg (— $6,7.10^{-3}$ gauss).

La limite de résolution étant suffisamment basse, nous avons alors pu aborder la mesure des largeurs naturelles de raies de résonance très fines ([2]).

Le pointé exact de l'instant de la résonance nous a permis d'autre part de procéder à des mesures de champ terrestre. Ce pointé peut être fait pour une mesure isolée à 1 μg près et pour des mesures se suivant en série sans aucun déréglage à 0,2 μg près (théoriquement à 1/200e de la largeur de raie, lorsqu'on travaille en dispersion, le rapport signal/bruit mesuré étant voisin de 100). La valeur de γ n'étant pas connue à mieux que 10^{-4} environ, on ne peut pas songer à faire des mesures absolues plus précises sans comparaison avec un magnétomètre géophysique. Nous avons ainsi constaté que le champ terrestre à Jussy oscille autour de 0,4589 gauss (octobre).

Des séries de mesures (une résonance toute les 3 mn) nous ont, d'autre part, permis de suivre la variation diurne du champ terrestre à une précision voisine de 10^{-6} et de trouver des dérives horaires (— 60 μg/h, en septembre, vers 9 h T. U.) en parfaite concordance avec les valeurs moyennes indiquées par les observatoires magnétiques voisins ([3]).

Nous procédons actuellement au remplacement du quartz oscillateur, changeant la fréquence de façon que le champ d'appoint soit le plus petit possible. Nous espérons ainsi gagner un facteur important sur la résolution, et augmenter aussi la précision de mesure du champ, tant par l'amélioration de la mesure du champ d'appoint que par une plus haute constance du quartz.

(1) J. M. Rocard, *Thèse*, *Archives des Sciences de Genève*, 10, 1957, p. 404.
(2) G. Hochstrasser, soumis pour publication à *Physical Review Letters*, 1959.
(3) *Ann. Inst. Phys. du Globe*, Paris 1951 et suiv.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Genève.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude d'un auto-oscillateur du type Maser en champ faible*. Note (*) de MM. **Henri Benoit**, **Pierre Grivet** et **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les conditions de fonctionnement du Maser décrit dans la référence (1), sont précisées, en particulier l'influence du débit et de la polarisation du benzène sur le signal sont étudiées. L'entraînement de fréquence (pulling) est mesuré en fonction de la surtension du bobinage du Maser; il croît légèrement avec le débit.

1. Étude des conditions de fonctionnement. — L'amplitude de la tension d'oscillation aux bornes du Maser et la largeur de la plage d'accrochage sont représentées en fonction de la surtension du circuit d'entrée par la figure 1, en fonction de la polarisation du benzène (*fig.* 2) et du débit du benzène (*fig.* 3).

Les courbes de la figure 1 sont obtenues en modifiant le taux de réaction donc le coefficient de surtension Q. Les courbes de la figure 2 sont obtenues en faisant varier le champ magnétique directeur dans l'électroaimant de polarisation, donc le moment macroscopique du benzène.

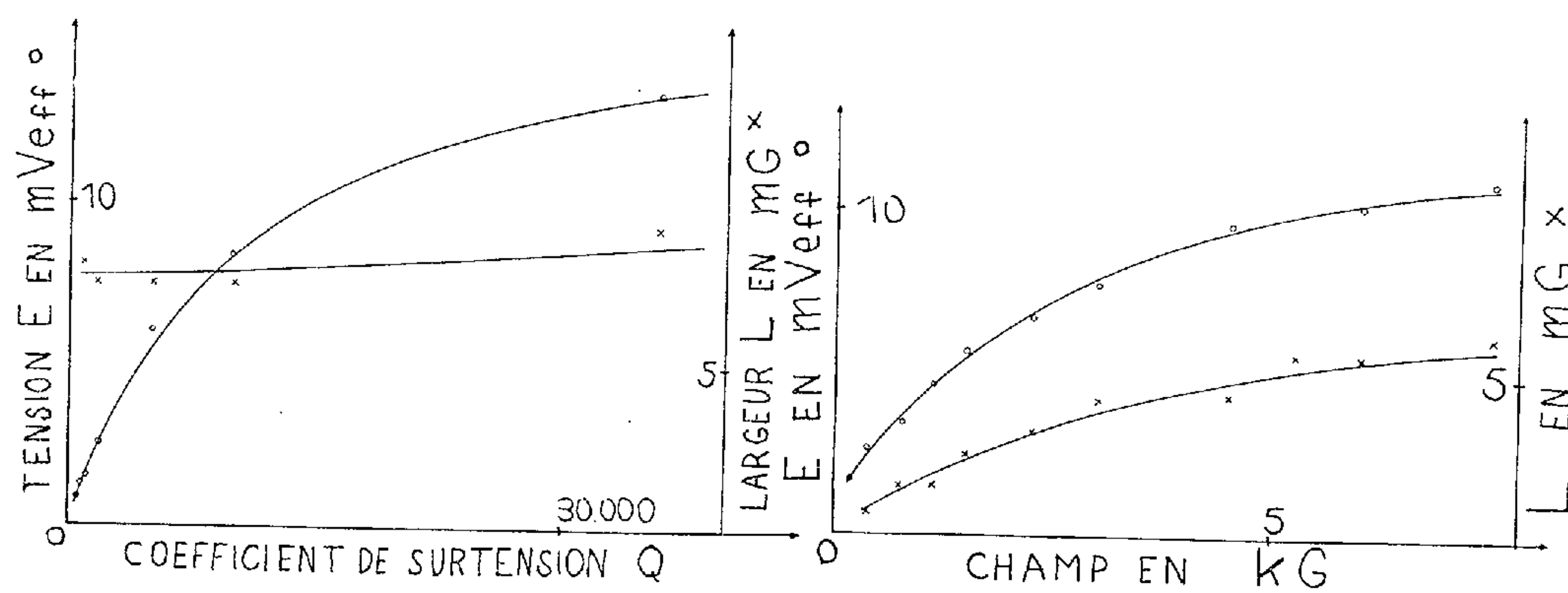


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Tension d'oscillation E aux bornes de la bobine du Maser et largeur L de la plage d'accrochage en fonction de la surtension du circuit, le débit du benzène étant de 30 cm³/s et le champ magnétique dans l'électroaimant de 7 500 gauss. 1 mV_{eff} correspond à un champ tournant à 14 kHz de 0,29 mG au centre de la bobine.

Fig. 2. — E et L en fonction du champ magnétique directeur dans l'électroaimant, le débit étant de 30 cm³/s et le Q de 10 000.

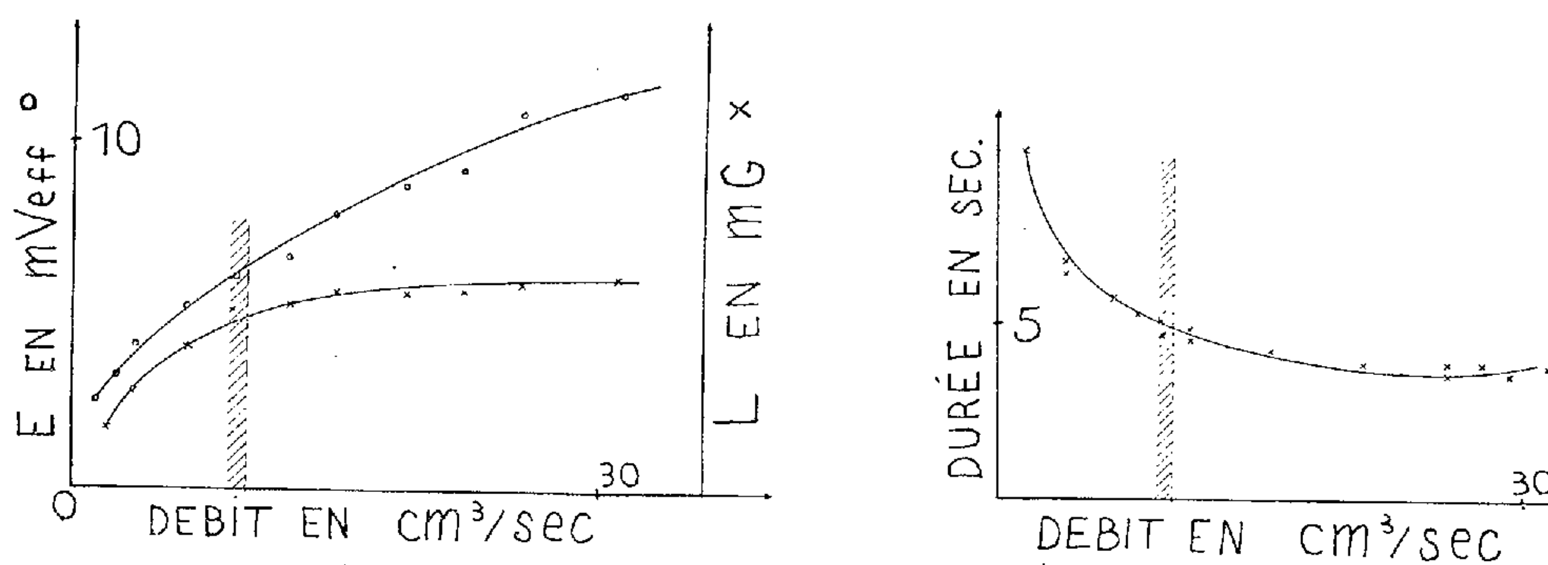


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — E et L en fonction du débit, le champ magnétique dans l'électroaimant étant de 7 500 G et le Q du circuit de 10 000. Pour des débits inférieurs à 10 cm³/s l'augmentation du temps de transit n'est plus négligeable devant le T_1 et il y a dépolarisation par relaxation.

Fig. 4. — Durée de parcours du benzène de l'électroaimant à la bobine en fonction du débit. Pour les débits supérieurs à 10 cm³/s cette durée reste à peu près constante.

Les courbes de la figure 3 sont obtenues en faisant varier le débit du benzène dans la bobine du Maser grâce à une dérivation placée juste avant la bobine. Nous modifions ainsi le moins possible le temps de parcours du benzène de l'électroaimant à la bobine du Maser. Ces durées de parcours ont été mesurées par la méthode décrite dans la référence [1] et sont représentées sur la figure 4.

2. Étude de l'entraînement de fréquence. — La pulsation des oscillations du Maser est donnée par la formule ([2])

$$\omega - \omega_0 = \frac{\Delta f_N}{\Delta f_N + \Delta f_C}(\omega_C - \omega_0), \tag{1}$$

où ω est la pulsation des oscillations, $\omega_0 = \gamma H_0$ la pulsation de Larmor dans le champ magnétique directeur H_0, ω_c la pulsation d'accord du circuit, Δf_N la largeur à mi-hauteur de la Résonance Magnétique Nucléaire, Δf_C la largeur à mi-hauteur de la bande passante du circuit à haute surtension.

Pour mesurer Δf_N nous couplons faiblement le circuit de Maser dont la surtension a été suffisamment diminuée à un générateur B. F. réglé à la pulsation ω_C. Nous alimentons la bobine avec le benzène polarisé et balayons en champ magnétique.

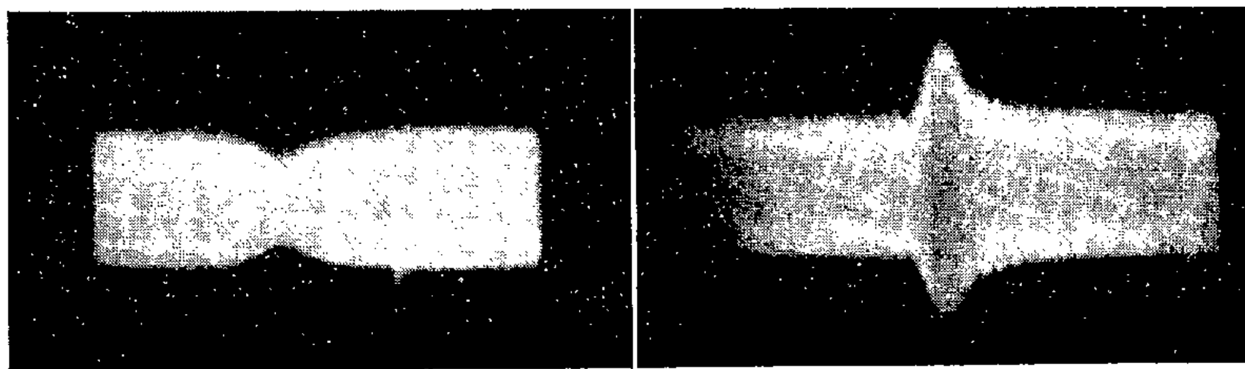


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Signal d'absorption du benzène. Largeur du balayage, 8,4 mG.

Fig. 6. — Signal d'émission du benzène. Largeur du balayage, 8,4 mG.

Si le moment magnétique macroscopique des protons du benzène n'a pas été retourné le passage par la résonance se traduit par une diminution de la tension aux bornes de la bobine. Lorsqu'au contraire le moment a été retourné nous observons une augmentation de la tension. Les photos 5 et 6 représentent les oscillogrammes ainsi obtenus. Nous observons ainsi la R. M. N. sans détection. Nous en déduisons une valeur approximative de la largeur de raie à mi-hauteur de 870 mG soit $\Delta f_N = 3,7$ Hz en fréquence. Cette largeur correspond à un $T_2 = 0,086$ s. On peut donc considérer qu'il y a là de mauvaises conditions d'homogénéité du champ directeur dont la cause est sans doute la proximité de l'électroaimant de polarisation.

La largeur de résonance à mi-hauteur du circuit à haute surtension est déduite de son Q par la relation $\Delta f_C = f_C\sqrt{3}/Q$.

Nous modifions ω_C de $\Delta\omega_C = 2\pi \times 22$ Hz grâce à un condensateur placé aux bornes de la bobine du Maser et mesurons ω avec un périodemètre B. F. La formule (1) s'écrit alors numériquement :

$$\Delta\omega = \frac{3,7}{3,7 + \Delta f_C}\Delta\omega_C.$$

Le tableau ci-dessous donne la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux de l'entraînement de fréquence en fonction de la surtension Q du circuit du Maser :

Q	450.	750.	2000.	5000.	10000.	36000.
$\frac{\Delta\omega}{2\pi}$ mesuré	2	3,2	6	9,4	12	15
$\frac{\Delta\omega}{2\pi}$ calculé	1,1	2,2	4,8	9,35	13,5	15,6

L'accord est assez bon pour les surtensions élevées et médiocre pour les Q plus faibles : une explication possible de l'erreur tient à notre connaissance peu précise de la forme de la raie d'absorption expérimentale.

Nous avons aussi mesuré $\Delta\omega$ pour une variation $\Delta H = 4,2$ mG du champ magnétique directeur H_0 ($H_0 = 3$ G) le Q étant de 10 000. Dans ces conditions la variation prévue est $2\pi \times 6,5$ Hz, le résultat expérimental est $2\pi \times 8$ Hz.

Influence du débit. — Nous avons réussi à mettre en évidence une influence du débit sur l'entraînement de fréquence : lorsque le débit augmente passant de 10 cm^3/s à 30 cm^3/s, le « pulling » augmente d'environ 20 %.

Ce résultat surprenant est à rapprocher de l'augmentation du « pulling » avec le débit prévu pour le maser à NH_3, pour les faibles débits, mais qui n'a pas été observée expérimentalement.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) H. Benoit, P. Grivet et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985.

(2) I. Solomon, Étude encore inédite.

(3) C. H. Townes, *J. appl. Phys.*, 28, 1957, p. 220.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Faculté des Sciences, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la séparation d'isotopes ioniques par électrophorèse dans des gels ayant des pores du même ordre de grandeur que les ions hydratés.* Note de MM. **Carel-Jan van Oss**, **Norbert Roger Beyrard**, **Serge de Mende** et **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Francis Perrin.

Les différences de mobilité de deux isotopes s'expliquent par une différence de densité de charge liée à un écart des degrés de solvatation. Ceci a pu être mis en évidence par des électrophorèses dans des gels dont les pores sont à peine plus grands que les ions solvatés. Une réduction de la dimension des pores améliore considérablement la séparation isotopique.

Depuis la découverte des isotopes, l'électrophorèse fut parmi les toutes premières méthodes appliquées pour aboutir à leur séparation. Les premiers essais [Kendall (1)] ont été infructeux, mais Brewer et coll. (2),

Klemm [3], Ramirez [4], Chemla [5], Bonnin et Chemla [6], ont pu obtenir des séparations dues à des différences relatives de mobilité qui, selon Chemla [5], sont caractéristiques d'un ion donné. En vue d'éviter la convexion, ces chercheurs se sont servis de supports d'électrophorèse très variés (quartz, gélose, papier, parchemin, amiante, sels fondus, cristaux).

Les valeurs relatives de mobilité démontrées expérimentalement semblent difficiles à justifier théoriquement tout au moins au premier abord.

On sait, en effet [Audubert et de Mende [7]] que la mobilité d'un ion particulier dépend essentiellement de son potentiel électrocinéitque ζ. Toutes autres propriétés du milieu restant identiques, la mobilité u est égale à $\zeta D/6\pi\eta$; D étant la constante diélectrique du milieu et η sa viscosité. Il est donc nécessaire d'admettre que la différence des masses entre deux isotopes modifie leur potentiel électrocinétique.

On peut proposer l'explication suivante : la différence de masses des deux isotopes est à l'origine d'un écart entre les vitesses moyennes d'agitation thermique. Il en résulte alors un effet sur le degré moyen de solvation des deux ions. De cette façon deux ions de charge identique mais inégalement solvatés auraient nécessairement une densité superficielle de charge différente. Ceci expliquerait alors l'écart entre les mobilités électrophorétiques moyennes des deux isotopes.

L'effet séparateur devrait donc être amélioré si l'on utilise *la différence de volume* des ions hydratés, en opposant à leur migration des barrières dimensionnelles adéquates pour obtenir une séparation [van Oss et Beyrard [8]] meilleure que celle qu'on obtient en utilisant seulement *les différences de densités de charge*.

Nous avons cherché à vérifier expérimentalement ces hypothèses en effectuant le transport par électrophorèse de sels de Li^+ dans des gels à porosité variable. Nous avons pu constater que, pour un même parcours, l'appauvrissement en ^6Li dans la fraction de queue était inversement proportionnel à la porosité du gel et à la vitesse de migration du Li^+, et donc que les différences relatives de mobilité n'étaient plus du tout constantes, ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

23°C. Vitesse de migration du Li^+ (*) (cm/V/cm/s.10^{-5}).	Rapport $^7Li/^6Li$ dans la fraction de queue (**).
5,0	11,95 ± 0,15
4,0	12,85 ± 0,15
3,3	13,15 ± 0,15
(Mobilité du Li^+ en solution aqueuse à 25° = 46)	(Rapport normal $^7Li/^6Li$ = 11,70)

(*) L'électrophorèse de 2 mg de Li^+ dans un gel cellulosique dure une vingtaine d'heures et permet une migration de l'ordre de 10 cm avec un champ de 3 V/cm en utilisant une puissance électrique inférieure à 2 W. Des expériences sont actuellement en cours pour obtenir une diminution de la mobilité électrophorétique encore plus poussée, et un parcours de migration plus long.

(**) Après une détermination de la répartition du Li^+ dans le gel par photométrie de flamme, les analyses isotopiques ont été faites par spectrographie de masse.

(1) J. Kendall, *Science*, 87, 1928, p. 163.

(2) A. K. Brewer, S. L. Madorsky et J. W. Westhaver, *Science*, 104, 1946, p. 156; A. K. Brewer, S. L. Madorsky et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 38, 1947, p. 137.

(3) A. Klemm, in *Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation*, Amsterdam, 1957, North-Holland Pub. Cy, Amsterdam, 1958, p. 275.

(4) E. R. Ramirez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6237.

(5) M. Chemla, *J. Cromatography*, 1, 1958, p. 2; M. Chemla, in *Proceeding of the International Symposium on Isotope Separation*, Amsterdam, 1957, North-Holland Pub. Cy, Amsterdam, 1958, p. 288.

(6) A. Bonnin et M. Chemla, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1112.

(7) R. Audubert et S. de Mende, *Les principes de l'Électrophorèse*, Presses Universitaires de France, Paris, 1957.

(8) C. J. van Oss et N. R. Beyrard, Brevet français n° 1.147.666.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La détermination du degré de substitution dans les hydroxyéthylcelluloses : dosage par l'anhydride phtalique*. Note (*) de M. Jean Quinchon, présentée par M. Paul Pascal.

Une méthode de dosage du degré de substitution des hydroxyéthylcelluloses a été mise au point, en utilisant une réaction sélective de l'anhydride phtalique et un dosage acidimétrique en retour.

Par suite de la polymérisation facile de l'oxyde d'éthylène au cours de sa fixation sur la cellulose, la détermination de la quantité fixée par

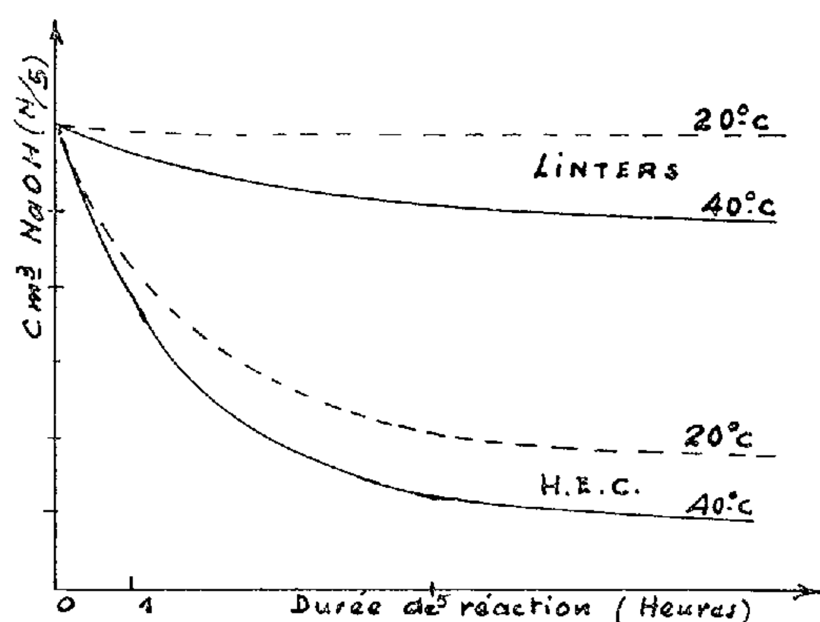


Fig. 1.

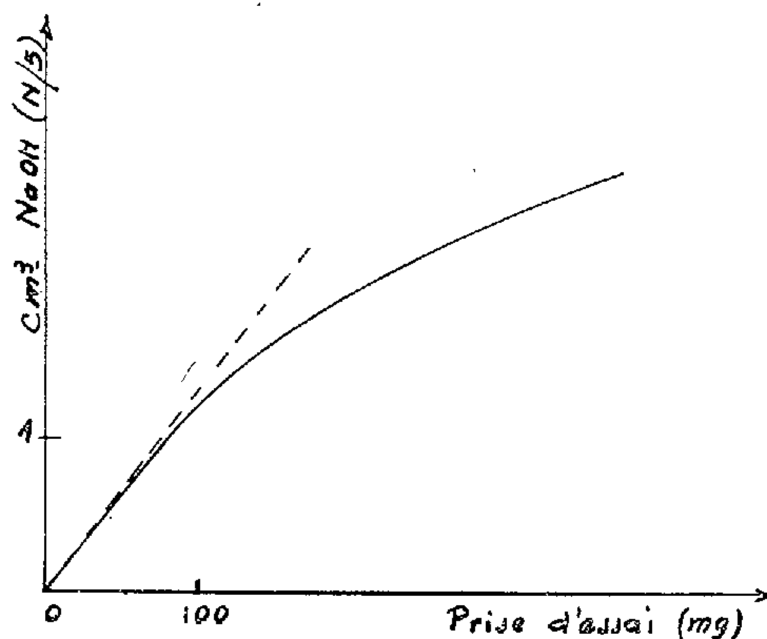


Fig. 2.

Fig. 1. — Comparaison du volume de soude nécessaire à la neutralisation en retour pour la réaction sur les linters et l'hydroxyéthylcellulose à 20 et 40°C (prises d'essai : 500 mg anhydride; 200 mg linters ou hydroxyéthylcellulose).

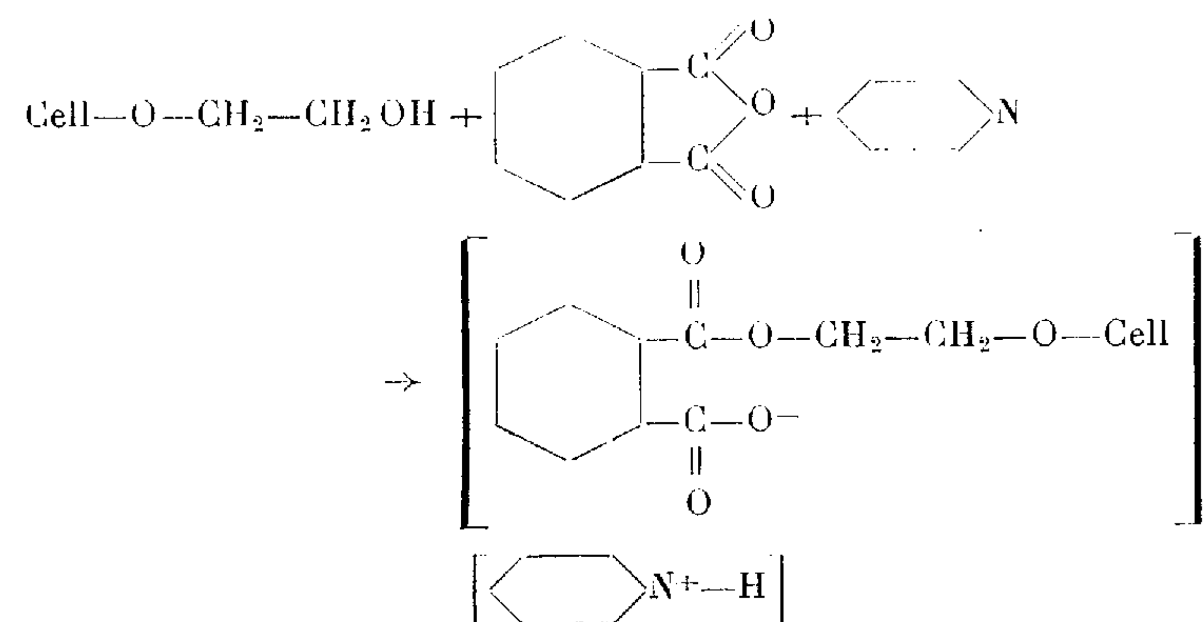
Fig. 2. — Influence sur le dosage en retour par la soude, de la proportion d'hydroxyéthyl-cellulose par rapport à —500 mg d'anhydride phtalique.

un dosage alcoxylique (module de substitution : M. S.) ne donne pas le nombre d'oxhydriles réellement substitués par l'oxyde d'éthylène : pour déterminer le « degré de substitution » (D. S.), il est nécessaire de trouver

un réactif qui agisse sélectivement sur ces oxhydriles qui se trouvent reportés à l'extrémité de chaînes polyoxyéthyléniques plus ou moins longues.

A la suite de Senju ([5]), nous avons essayé l'action de l'anhydride phtalique : d'après les travaux de cet auteur, il semblait que cette molécule volumineuse ne pouvait estérifier que les oxhydriles dégagés du maillon cellulosique par l'hydroxyéthylation. Par ailleurs, la réaction de l'anhydride phtalique sur les alcools dans la pyridine a déjà été bien étudiée ([6]), tandis que les phtalates acides d'hydroxyéthylcellulose ont été décrits par Fournier ([2]) et ceux de la cellulose par Champetier et Appell ([1]).

La réaction se ferait suivant le schéma suivant, avec formation d'un sel de pyridinium :



Effectivement, une première série d'essais effectués vers 20° C nous a permis de vérifier que, dans ces conditions, l'action de l'anhydride phtalique était pratiquement nulle sur les linters de coton, mais importante sur une hydroxyéthylcellulose préparée par nos soins ([4]). Mais cette dernière réaction est alors très lente; même au bout de 24 h, elle n'apparaît pas terminée. Un chauffage modéré l'accélère sensiblement, mais corrélativement, l'action sur les linters est augmentée : à 40° C, celle-ci reste suffisamment faible pour être traitée comme une correction, alors que celle sur les oxhydriles oxyéthylés est complètement achevée au bout de 5 h (c'est ce qui résulte de la comparaison dans le temps des deux réactions, *fig.* 1). D'autre part, comme la fixation de l'oxyde d'éthylène semble se faire préférentiellement en position 6 (oxhydrile primaire de la cellulose) et comme il est probable qu'il en est de même pour l'anhydride phtalique, nous sommes fondés à admettre que, au bout de 5 h à 40° C, et en première approximation, l'anhydride phtalique a réagi totalement sur les oxhydriles substitués de l'hydroxyéthylcellulose, et sur eux seuls.

Cette réaction peut donc servir à la détermination du degré de substitution, en dosant par la soude en retour l'anhydride phtalique mis en réaction.

Si, pour un poids d'échantillon p (exprimé en grammes), n (exprimé en

centimètres cube) est la quantité de soude de normalité N nécessaire à la neutralisation en retour, et n_0 celle pour la neutralisation en retour dans un essai à blanc, le degré de substitution sera exprimé par la formule

$$DS = (n_0 - n)\,N\,\frac{162 + 44\,MS}{2\,000p}.$$

L'étude de ce dosage a conduit d'abord à déterminer les proportions de réactifs (*fig.* 2) : conformément à la loi d'action de masse, il faut travailler avec un excès d'anhydride phtalique; cet excès doit être aussi grand que le permet la précision du dosage (500 mg d'anhydride phtalique pour 100 mg d'hydroxyéthylcellulose). Par ailleurs, la proportion de pyridine doit être suffisante pour permettre une dissolution totale des réactifs et un dosage en milieu homogène : contrairement aux indications de Senju, nous avons trouvé qu'il fallait utiliser au moins 10 ml de pyridine pour 100 mg d'hydroxyéthylcellulose. Enfin, il y a intérêt à préparer à l'avance une solution d'anhydride phtalique dans la pyridine (5 g pour 100 ml), à condition que cette solution soit toujours préparée le jour même, car il se produit un vieillissement inexpliqué dans le temps (6).

Dans ces conditions, le dosage donne une bonne reproductibilité des résultats, ainsi qu'il résulte par exemple de l'essai suivant :

Produit n° 32. — Module de substitution : MS = 1,34.

Poids d'hydroxyéthylcellulose utilisé : 101 mg, 5 ± 0,8 mg;

500 mg d'anhydride phtalique en solution dans 10 ml de pyridine R. P.;

Dosage à blanc : n_0 = 33,46 ml de NaOH (0,192 N);

Dosages effectués à plusieurs jours d'intervalle :

Moyenne de 8 essais : n = 30,42 ml de NaOH (0,192 N),

Écart maximum : E = 0,16 ml,

Écart type : Δ = 0,09 ml,

Intervalle de confiance (P = 95 %) : 2 Δ = 0,18 ml,

Degré de substitution : DS = 0,63 ± 0,04.

La précision relative du dosage est donc, dans ce cas, de l'ordre de 6 %. Une étude plus complète nous a montré qu'il en est ainsi pour les produits d'un degré de substitution de l'ordre de 0,7; au contraire, pour les produits moins substitués, comme l'écart type obtenu sur la mesure de la quantité de soude n reste pratiquement le même, la précision est beaucoup moins bonne : elle n'est plus que de 12 % pour un degré de substitution de l'ordre de 0,3 % et le dosage devient vraiment illusoire pour les produits plus faiblement substitués.

Remarque. — Nous avons appris, au cours de la rédaction de cette Note, que Froment (3) a utilisé, parallèlement à nous, « une phtalation proposée par Senju » pour déterminer le nombre de groupements hydroxyles de la cellulose substitués par l'oxyde d'éthylène.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) CHAMPETIER et APPELL, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1944, p. 136.

(2) P. L. E. FOURNIER, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 75.

(3) FROMENT, *Industrie Chimique Belge*, 23, 1958, p. 115-122.

(4) J. QUINCHON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1006.

(5) R. SENJU, *J. Agr. Chem. Soc. Japon*, 22, 1948, p. 58-60.

(6) ELVING et WASHOWSKY, *Analytical Chemistry*, 19, 1947, p. 1006.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la vapeur d'eau sur la transformation irréversible et l'activité catalytique des gels mixtes silice-alumine.* Note de MM. **YVES TRAMBOUZE, MARCEL PERRIN, JEAN-LOUIS WEILL** et **MARCEL PRETTRE**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note (1), nous avons signalé que de nombreux gels mixtes silice-alumine présentent vers 600° C une transformation exothermique irréversible, et nous avons montré que ces gels perdent une partie de leur activité catalytique quand ils ont subi cette transformation qui n'est accompagnée d'aucun changement notable de la texture poreuse des échantillons traités. Une baisse de l'activité des gels mixtes a été également observée (2) pour des échantillons préalablement chauffés en présence de vapeur d'eau. A l'opposé du chauffage dans l'air à 600°, ce traitement entraîne une diminution importante de la surface spécifique dès qu'il est réalisé à la même température.

Afin de confronter ces observations avec nos résultats antérieurs, nous avons soumis des échantillons de l'un des catalyseurs ayant fait l'objet de nos précédents travaux, à des traitements thermiques de 1 h à diverses températures en présence soit de vapeur d'eau, soit d'air. Le tableau I donne, en fonction de la température T du traitement, les variations de la surface spécifique S_p des deux séries d'échantillons.

TABLEAU I.

T(°C)............	400.	500.	550.	600.	700.	750.	800.
S_p (m²/g) { H_2O.......	500	480	440	400	280	220	180
S_p (m²/g) { air.........	540	580	550	530	480	440	400

Alors qu'un chauffage dans l'air n'entraîne jusqu'à 800° qu'une diminution très limitée de la surface spécifique, celle-ci décroît fortement dès 600° en présence de vapeur d'eau. Ce n'est qu'au-dessus de 800° que le même effet s'observe pour les échantillons chauffés à l'air. La vapeur d'eau abaisse donc de 200° environ le seuil de température à partir duquel s'effondre la texture poreuse du gel.

Nous avons alors recherché si la vapeur d'eau a une influence sur la transformation irréversible observée dans l'air à 600°. Les courbes d'ana-

lyse thermique différentielle obtenues avec un échantillon non traité et avec des échantillons traités par la vapeur d'eau à 206, 325 et 408° C sont reproduites sur la figure 1. Elles montrent que la transformation irréversible s'atténue déjà beaucoup pour l'échantillon traité à 206° et n'est plus décelable pour celui traité à 408°. Par conséquent, la vapeur d'eau exerce un second effet sur ce catalyseur. Dès 400°, donc 200° plus bas, elle amène le gel à l'état qu'il n'atteint dans l'air qu'à 600°.

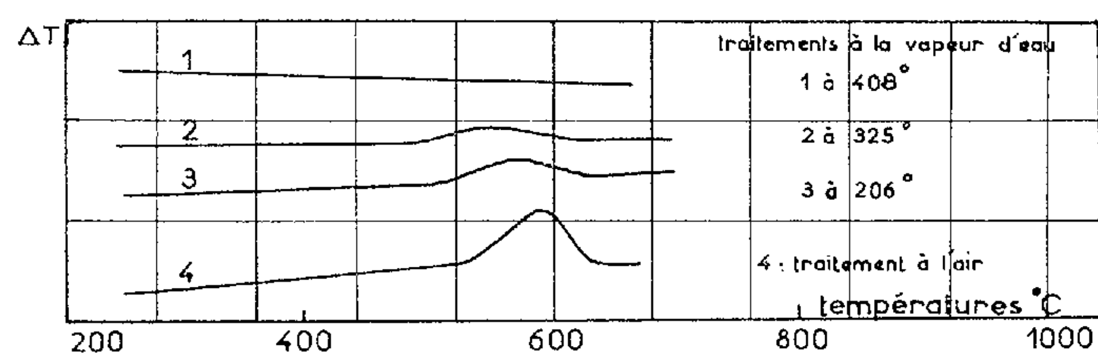


Fig. 1.

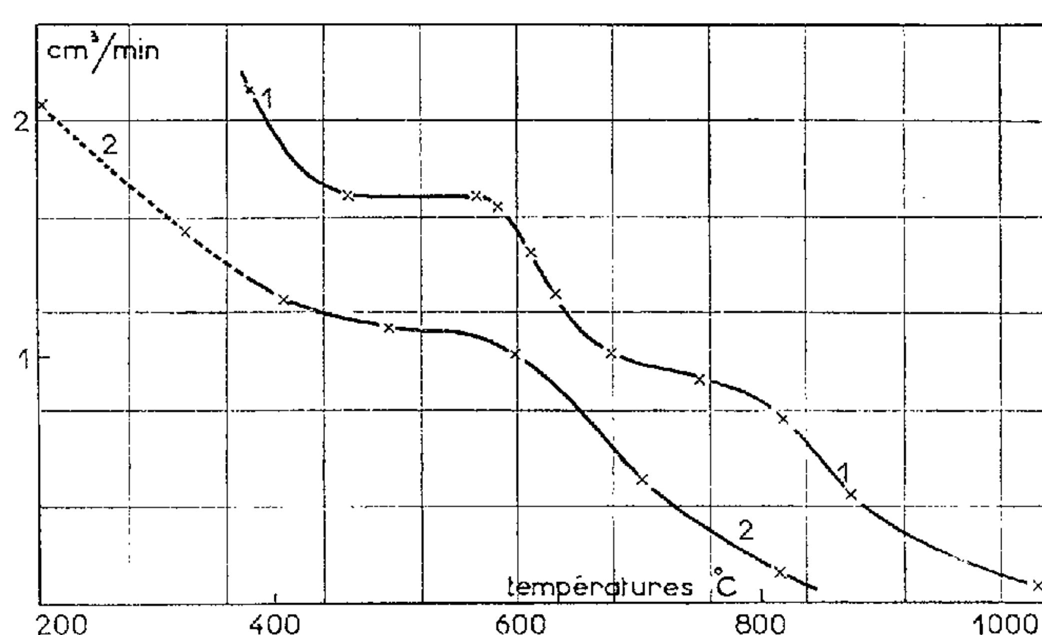


Fig. 2.

L'activité catalytique des mêmes échantilons a été mesurée à 375° dans un réacteur différentiel inspiré de celui de Prater et Lago ([3]) en utilisant la réaction simple de dégradation du cumène en benzène et propène. Les courbes de la figure 2 traduisent les variations de cette activité en fonction de la température du traitement thermique préalable. La courbe 1 concerne les échantillons chauffés 1 h dans l'air et la courbe 2 ceux chauffés dans la vapeur d'eau pendant le même temps. La courbe 1 révèle deux baisses d'activité, l'une à partir de 600° consécutive à la transformation irréversible observée à cette température, l'autre à partir de 800° et correspondant au début de l'évolution de la texture poreuse. Il en est de même pour la courbe 2 mais ici les baisses d'activité s'observent l'une et l'autre 200° plus bas. Elles correspondent encore, la première à l'évolution exothermique irréversible qui, en présence de vapeur d'eau, est achevée dès 400°, l'autre à la décroissance rapide de la surface spécifique qui débute dans

ce cas à 600°. La partie de la courbe 2 concernant des échantillons chauffés à des températures inférieures à celle du test d'activité, a été tracée en pointillés en raison du fait que le régime thermique de l'essai catalytique pourrait impliquer une évolution du catalyseur venant s'ajouter à celle produite par le traitement préalable à la vapeur d'eau.

Par conséquent, que le traitement thermique du catalyseur ait été mené en présence d'air ou de vapeur d'eau, l'activité de ce catalyseur subit du fait de ce traitement deux baisses successives d'activité dont chacune a la même cause dans les deux cas. La première baisse est due à l'évolution irréversible décelée par analyse thermique différentielle. La seconde résulte de l'effondrement de la texture poreuse. La vapeur d'eau « catalyse » donc ces deux évolutions du solide puisqu'en sa présence on les observe, ainsi que leurs effets sur l'activité catalytique, quelque 200° plus bas que dans l'air.

Roy et Osborn (4) ont montré que la vapeur d'eau abaisse la température à partir de laquelle s'observe la formation de mullite dans les gels mixtes jusqu'alors amorphes. Mais, dans la vapeur d'eau comme dans l'air, l'apparition d'une phase cristallisée coïncide sensiblement dans l'échelle des températures avec le début de la baisse rapide de surface spécifique du gel, donc avec la seconde baisse d'activité.

Nos résultats antérieurs mettaient en lumière la nécessité d'éviter qu'au cours de leur emploi ou leur régénération les catalyseurs ne soient portés à une température permettant à l'évolution exothermique irréversible de se produire. En l'absence de vapeur d'eau, ce seuil dangereux de température se situe vers 600° C. Les travaux résumés dans la présente Note montrent que si le catalyseur entre en contact avec la vapeur d'eau de manière durable, ce seuil n'est plus que de 400° environ, température nettement inférieure à celles exigées pour le craquage catalytique des hydrocarbures et la régénération des masses de contact.

(1) TRAMBOUZE, PERRIN, WEILL et PRETTRE, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 998.
(2) PRATER et LAGO, *Advances in Catalysis*, 8, 1956, p. 293.
(3) RIES, *Advances in Catalysis*, 4, 1952, p. 87.
(4) ROY et OSBORN, *Amer. Mineralogist*, 39, 1954, p. 853.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cryométrique du phosphore, soufre, silicium et tellure dissous dans l'argent liquide*. Note (*) de MM. **GEORGES URBAIN** et **LOUIS-DIDIER LUCAS**, présentée par M. Georges Chaudron.

On vérifie par cryométrie le comportement idéal de différents éléments en solution (phosphore, soufre, silicium, tellure) dans l'argent liquide pour des concentrations atomiques inférieures à 2 %.

Les très faibles concentrations mises en jeu nous permettent d'utiliser ici des techniques cryométriques en mesurant avec précision les abaissements des températures de solidification commençante à différentes teneurs du corps dissous. Des mesures sont faites dans les domaines de concentration suivants :

— pour P de 0,01 à 0,1 % en poids;
— pour S de 0,1 à 1 % en poids;
— pour Si de 0,01 à 5 % en poids;
— pour Te de 0,02 à 1 % en poids.

Le dispositif expérimental est le suivant :

Les paliers de solidification sont obtenus avec des diminutions de température du four à enroulement chauffant métallique, de l'ordre de 0,5 à 2°/mn. La technique générale des mesures est inspirée de celle qui est utilisée pour réaliser les points fixes par bain de métal (en particulier : argent) dans le cadre de l'échelle internationale de température. Le métal (90 g environ) est placé dans un creuset de graphite dégazé sous vide, de façon à obtenir un bain métallique de 5 à 6 cm de haut. Le carbone est insoluble dans l'argent liquide, mais pour les alliages Ag-Si où la formation de SiC peut être gênante, nous avons également opéré dans un creuset de silice, sans noter aucune différence avec les essais effectués avec un creuset de graphite. Plusieurs paliers de solidification sont pris avec de l'argent pur (environ 99,99 %), puis avec des alliages de composition contrôlée. Les solutés qui possèdent une tension de vapeur élevée (P et S) provoquent une contamination progressive du couple platine malgré sa protection par une gaine mince en alumine ou en porcelaine alumineuse, aussi utilise-t-on alors un artifice permettant le contrôle immédiat du couple au « point argent ». Ces essais se font dans des creusets en graphite comportant deux logements, l'un pour le lingot de référence (Ag pur), l'autre pour le lingot d'alliage. Une inversion rapide des couples dans leurs gaines respectives pendant le palier de solidification de l'argent pur, donne un contrôle de l'état du couple quelques minutes avant la mesure effective de la température de solidification commençante de l'alliage. Pour éviter la surfusion, il est nécessaire, dans tous les cas, d'amorcer la cristallisation en laissant tomber dans le liquide de petits morceaux d'argent solide (quelques centigrammes), puis en agitant avec une tige fine d'alumine.

Pour chaque composition du même alliage, on réalise de trois à cinq courbes de solidification, de façon à obtenir des résultats à $\pm 2\ \mu V$. L'enregistrement sur diagramme linéaire de 28 cm avec une échelle de 100 μV permet une lecture à $\pm 1\ \mu V$; c'est d'ailleurs le seuil de sensibilité du potentiomètre enregistreur et l'ordre de grandeur des f. é. m. parasites du potentiomètre à décades utilisé. Les solutés à tension de vapeur élevée (S et P) nécessitent pour chaque composition des prises

d'échantillons du liquide avant et après une solidification, pour tenir compte du départ progressif de l'élément volatil. Ainsi aux teneurs élevées en phosphore (environ 0,1 % en poids), on trouve une perte relative de phosphore de l'ordre de 10 % par heure de chauffage à environ 1000° C, contrôlée par les points de solidification successifs et vérifiée par l'analyse des prélèvements. On prélève de 2 à 3 g par aspiration dans un tube de silice de 0,2 cm environ de diamètre intérieur. Les bâtonnets ainsi obtenus sont analysés globalement pour ne pas avoir à tenir compte des ségrégations du soluté le long de l'échantillon. Dans les cas les plus défavorables (phosphore), l'ensemble : analyse et prélèvement accuse des dispersions de ± 5 %.

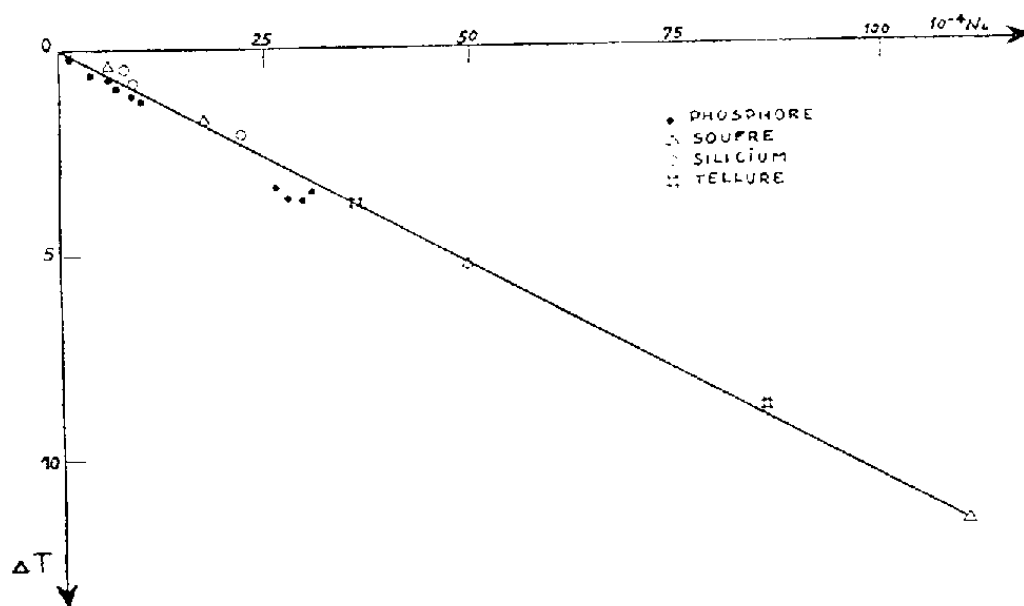


FIGURE I. ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE ΔT POUR DES FRACTIONS ATOMIQUES N_i

De la relation connue :

$$\frac{\Delta T}{N_i} = \frac{RT^2}{L_{Ag}},$$

où

$\Delta T = T_{Ag} - T_{N_i}$, abaissement de la température du début de solidification;

et

N_i, la fraction atomique de l'élément i dans l'alliage considéré;

L_{Ag}, la chaleur latente de fusion de l'argent qui d'après K. K. Kelley (1) est égale à 2 855 cal/atome-gramme, à la température de fusion $T_{Ag} = 1234°$ K;

on obtient :

$$\frac{\Delta T}{N_i} = 1\,060 \pm 10 \text{ degrés par atome-gramme.}$$

La figure 1 rassemble les valeurs expérimentales exprimées en fraction atomique et en abaissement de la température du liquidus par rapport au « point argent », soit : 960,8° C. On a un bon accord entre la valeur calculée de l'abaissement cryoscopique et l'ensemble des points expérimentaux.

Les valeurs expérimentales sont les suivantes :

1200 ± 100 pour le phosphore;
1100 ± 50 pour le soufre;
1000 ± 50 pour le silicium;
1050 ± 50 pour le tellure,

et ne peuvent pas être considérées comme significativement différentes du $\Delta T/N_i$ calculé; seuls les résultats au voisinage des teneurs en phosphore de 30.10^{-4} molaire sont éloignés de la droite théorique. Cette divergence apparente peut s'expliquer par des teneurs en phosphore mesurées systématiquement par défaut, par suite de l'évaporation du phosphore. On schématise, sur la figure 1, la présence d'une erreur systématique par les flèches orientées vers les concentrations les plus probables. Si l'on écarte ce groupe de mesures d'une moyenne globale pour les quatre éléments étudiés, on trouve : $\Delta T/N_i = 1075 \pm 20$ ou sous la forme habituelle d'une constante cryoscopique : $K_{Ag} = 116 \pm 2$ ramenée à 1000 g de solvant, valeurs en accord avec la chaleur de fusion de l'argent qui conduit à une constante calculée $K_{Ag} = 114,5 \pm 1$.

Malgré les difficultés rencontrées dans ces déterminations, nous pouvons être sûrs du comportement idéal de l'argent en tant que solvant et des éléments dissous en tant que solutés, dans les limites des concentrations étudiées et de la dissolution de ces éléments sous forme atomique. Ces résultats prouvent aussi l'absence de solution solide côté argent, des diagrammes Ag—P, Ag—S, Ag—Si et Ag—Te, en accord avec notre connaissance des trois derniers et en particulier avec les résultats de T. Rosenqvist [2] sur le système Ag—S et de J. Chipman [3] sur le système Ag—Si.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) K. K. Kelley, *U. S. Bureau of Mines*, *Bulletin* 393, 1936.

(2) T. Rosenqvist, *J. Metals*, 185, 1949, p. 451.

(3) J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokcen et G. R. Caskey, *Acta Metallurgica*, 2, 1954, p. 439.

(*Département Chimie-physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude aux rayons X de la poly-DL-phénylalanine.* Note (*) de MM. **Paul Horn**, **Jean Marchal** et **Charles Lapp**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude des propriétés hydrodynamiques des solutions de poly-DL-phénylalanine dans des solvants peu polaires a montré que la structure du polymère est la structure polypeptidique en hélice α. La diffraction des rayons X par des films orientés réalisés avec les mêmes échantillons de polymère confirme ce résultat.

L'étude des propriétés physico-chimiques des solutions de poly-DL-phénylalanine réalisée par Ch. Lapp et J. Marchal [1] a montré que les macromolécules qui constituent ce polypeptide ont un comportement de bâtonnet dans des solvants peu polaires. On sait qu'un tel comportement peut être expliqué en adoptant le modèle de structure polypeptidique en hélice α de L. Pauling et R. B. Corey [2].

Nous avons confirmé ce résultat par l'étude du polymère sous forme de film par diffraction des rayons X. Au préalable, nous avions vérifié par l'étude des spectres d'absorption du rayonnement infrarouge que la structure de nos échantillons de polymère n'était pas modifiée par la mise en solution.

Rappelons que L. Pauling et R. B. Corey ont montré que les clichés de rayons X des polypeptides synthétiques sous forme d'hélice α sont caractérisés par une double périodicité. Dans le cas, par exemple, du poly-L-γ-glutamate de benzyle étudié par C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey [3], la première périodicité correspond à un espacement de l'ordre de 5,3 Å et représente le pas de l'hélice; l'autre correspond à un espacement de 1,5 Å et représente la distance, comptée en projection sur l'axe de l'hélice, entre deux groupes latéraux successifs.

Pour vérifier l'existence de cette double périodicité dans le cas de la poly-DL-phénylalanine, il fallait obtenir, au préalable, des fibres ou des films orientés. Dans le cas de ce polypeptide, nous n'avons pas réussi à obtenir des fibres orientées malgré les masses moléculaires relativement élevées de certains échantillons. Au contraire, la préparation de films orientés a donné de bons résultats. Pour faire chaque film, nous avons déposé une petite quantité de solution très concentrée de polymère dans le chloroforme sur une lame de verre. Nous l'avons ensuite étalée en une couche mince avec l'arête d'une autre lame de verre en répétant l'opération plusieurs fois dans la même direction pendant qu'a lieu l'évaporation du solvant. Cette méthode citée par de nombreux auteurs permet d'obtenir une orientation stable des macromolécules.

Les clichés ont été pris en plaçant les films de façon que la direction d'étirement soit perpendiculaire au faisceau de rayons X incident, ce dernier tombant sur la tranche du film. Les clichés que nous avons obtenus sont beaucoup moins riches que ceux des polypeptides L. Ceci n'a rien d'étonnant, car les polypeptides DL doivent être considérés en fait comme des copolymères et par suite leur organisation est beaucoup moins régulière que celle des polypeptides L.

Ils montrent l'existence de deux taches méridiennes correspondant à des espacements de $5{,}35 \pm 0{,}03$ Å et $1{,}48 \pm 0{,}01$ Å pratiquement identiques aux espacements caractéristiques de la structure α du poly-L-γ-glutamate de benzyle que nous avons citée comme exemple. Nous admet-

trons donc que l'existence de ces deux taches suffit pour mettre en évidence la structure α d'un polypeptide DL. Bamford et coll. [4], qui avaient déjà montré l'existence de ces taches sur les clichés du poly-DL-γ-glutamate de benzyle et des copolymères de DL-plénylalanine et de L ou DL-leucine avaient émis la même hypothèse.

La confirmation de cette hypothèse est donnée dans le cas de la poly-DL-phénylalanine par l'étude de la viscosité des solutions en fonction de la masse moléculaire du polymère qui a été réalisée par deux d'entre nous [1]. Cette étude avait mis en évidence le comportement de bâtonnet des macromolécules qui est typique de la structure en hélice α [5], [6].

Pour compléter la description des clichés, il faut signaler trois réflexions équatoriales correspondant à des espacements de 10,95, 5,45 et 3,90 Å. Ces espacements correspondent vraisemblablement à l'organisation des macromolécules dans les films.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) Ch. Lapp et J. Marchal, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 86.

(2) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 37, 1951, p. 241.

(3) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 30.

(4) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.*, A 206, 1951, p. 407.

(5) P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4493.

(6) P. Doty, J. H. Bradbury et A. M. Holtzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 947.

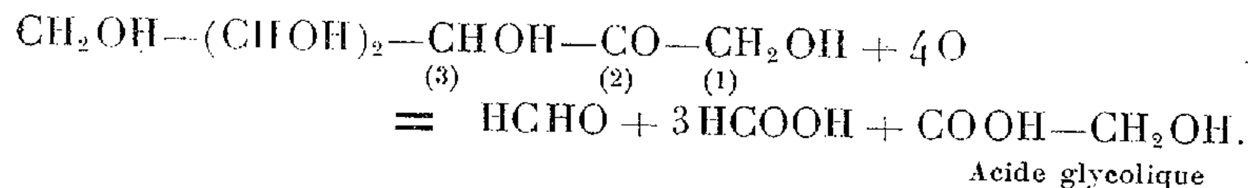
(Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le mécanisme de l'action de l'acide periodique sur les cétoses.* Note de MM. **Paul Fleury, Jean-Émile Courtois** et Mme **Léa Le Dizet**, présentée par M. René Fabre.

Dans l'action de l'acide periodique sur les cétoses (fructose, sorbose), les auteurs établissent la réalité des deux réactions simultanées indiquées en 1933 par Fleury et Lange à titre d'hypothèse. Les produits prévus au premier stade de chacune d'elles ont été caractérisés et, pour la plupart, isolés : pour l'une, l'aldéhyde formique et un acide pentaaldonique, pour l'autre, l'acide glycolique et un tétrose.

Au début de leurs recherches sur l'action de l'acide periodique (PI) sur les oses, P. Fleury et J. Lange [1] avaient montré que le D-fructose se comportait d'une façon plus complexe que le D-glucose. Ces auteurs avaient proposé l'hypothèse suivante : le fructose serait attaqué simultanément selon deux voies différentes exprimées par les deux réactions A et B :

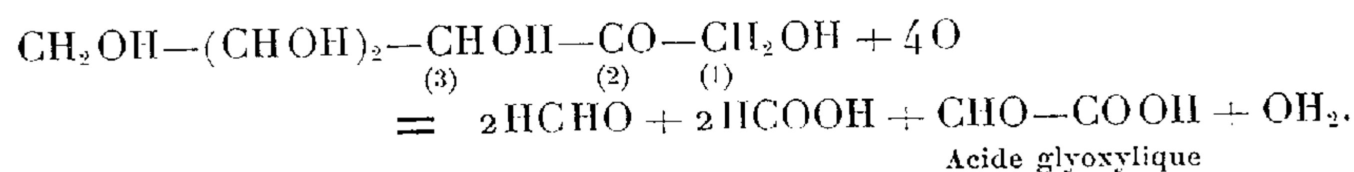
A. *Réaction dite « glycolique »* :



$$CH_2OH-(CHOH)_2-\underset{(3)}{CH}OH-\underset{(2)}{C}O-\underset{(1)}{CH_2}OH + 4O$$

$$= HCHO + 3HCOOH + \underset{\text{Acide glycolique}}{COOH-CH_2OH}.$$

B. *Réaction dite « glyoxylique »* :



Dans la réaction A, la rupture primitive aurait lieu entre 2 et 3, menant ainsi à l'acide glycolique, comme ces auteurs l'avaient montré dans le cas de la dioxyacétone, les quatre autres chaînons se dégradant ensuite normalement en donnant l'acide formique et une seule molécule d'aldéhyde formique.

Dans la réaction B, la rupture primitive se ferait entre 1 et 2 transformant le chaînon 1 en méthanal et le carbonyle en carboxyle. Ce dernier donnerait avec le carbone 3 1 mol d'acide glyoxylique, transformation analogue observée par ces mêmes auteurs avec l'acide tartrique dont chaque demi-molécule —CHOH—CO_2H mène à l'acide glyoxylique. Les auteurs concluaient que « la solution résultant de l'oxydation du fructose par un excès d'acide periodique contiendrait au moins les quatre corps suivants : aldéhyde formique, acide formique, acide glycolique et acide glyoxylique ».

Cette hypothèse a, semble-t-il, été généralement admise sans soulever d'objection. En réalité, aucune démonstration précise n'en a été donnée par les auteurs qui, à cette époque, manquaient des moyens analytiques actuels. L'heure nous a paru venue de tenter de résoudre ce problème. Nous ne donnons ici que nos résultats, les détails expérimentaux seront publiés dans un autre recueil.

Des recherches préliminaires nous ont permis, en utilisant un excès de PI sur le fructose et sur le sorbose, d'abord de retrouver les résultats antérieurs, mais de plus de caractériser et doser, par des techniques appropriées, l'acide formique et l'acide glycolique et aussi de reconnaître et déterminer approximativement l'acide glyoxylique. La présence de ces acides était prévue par le travail de Fleury et Lange.

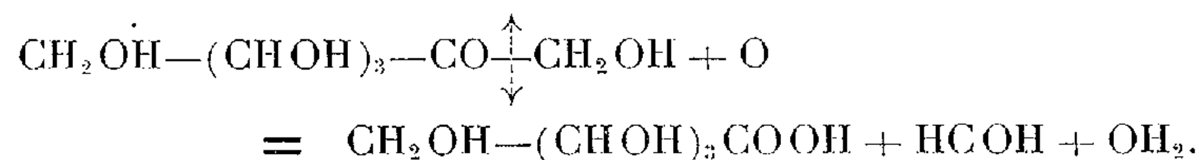
Nous avons utilisé ensuite le procédé employé par l'un de nous (J. C.) avec Guernet ([2]) et qui consiste à opérer en opposant à 1 mol de sucre une proportion de PI très inférieure à la quantité théoriquement nécessaire à l'oxydation totale. Dans ces conditions, la plus grande partie de PI est utilisée pour le premier stade de la réaction.

Dans notre cas, nous avons utilisé pour 1 mol de cétose, soit 1 mol, soit 0,5 mol de PI.

Du point de vue qualitatif, nous retrouvons l'aldéhyde formique, l'acide formique et l'acide glycolique. Mais, pour l'acide glyoxylique, la réaction qui, si l'on emploie 1 mol de PI, est positive mais faible, reste négative avec 0,5 mol de PI. Cet acide se comporte donc comme s'il n'était pas

un produit primaire de la réaction. La considération de l'équation « glyoxylique » A′ suggère que le premier stade de la réaction pourrait être constitué par une rupture oxydative entre 1 et 2 donnant 1 mol d'aldéhyde formique et 1 mol d'acide aldonique en C_5.

Réaction A′ :

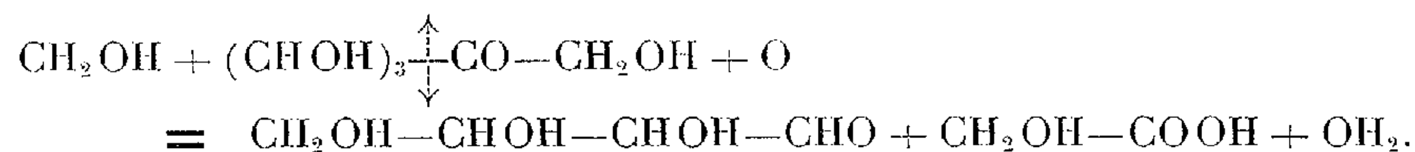


$$CH_2OH-(CHOH)_3-CO \updownarrow CH_2OH + O = CH_2OH-(CHOH)_3COOH + HCOH + OH_2.$$

L'acide glyoxylique ne serait qu'un produit secondaire provenant de l'action de PI sur l'acide aldonique selon une réaction déjà établie pour l'acide gluconique ([3]).

Par contre, l'apparition d'acide glycolique serait le témoin de la formation d'un tétrose selon la réaction B′ :

Réaction B′ :



$$CH_2OH + (CHOH)_3 \updownarrow CO-CH_2OH + O = CH_2OH-CHOH-CHOH-CHO + CH_2OH-COOH + OH_2.$$

C'est pourquoi nous avons entrepris d'isoler ou, pour le moins, de caractériser les produits que font prévoir ces deux réactions A′ et B′, c'est-à-dire, pour la réaction glyoxylique A′, un acide aldonique et, pour la réaction glycolique B′, un tétrose.

Dans ce but, 4 g de cétose ont été traités par PI (1 mol pour 1 mol de sucre) à 0°. Après élimination de l'acide iodique par la baryte, le liquide a été passé sur une colonne de Dowex 2 convenablement activée. Les acides sont fixés, le filtrat contient les sucres. L'élution des acides donne une solution contenant l'acide aldonique et l'acide glycolique. Ce dernier est séparé par extraction à l'éther de la solution aqueuse. Dans le cas du fructose, nous avons isolé l'acide arabonique à l'état de dérivé imidazole selon Moore et Link ([4]) (F 256°, Maquenne; $[\alpha]_D$ — 48°,3) identique à celui obtenu à partir d'un échantillon d'acide arabonique pur préparé à partir de l'arabinose. Pour le sorbose, nous avons isolé l'acide xylonique à l'état de xylonobromure de cadmium selon G. Bertrand ([5]) (directement sur la solution obtenue après oxydation periodique ménagée du sorbose). Ce dérivé s'est montré identique à celui obtenu à partir d'un échantillon d'acide xylonique préparé au moyen du xylose. L'étude chromatographique sur papier de ces deux acides n'a révélé dans chaque cas que l'existence d'une seule tache à la hauteur de la tache témoin.

D'autre part, les solutions contenant les sucres ont été soumises à la chromatographie sur papier comparativement à un témoin thréose (obtenu au laboratoire par P. Le Dizet) et à un témoin érythrose (dû au Docteur D. French); ces solutions contiennent chacune deux sucres par suite,

dans chaque cas, du cétose en excès qui n'a pas été attaqué. Dans le cas du fructose qui est fermentescible, on peut éliminer ce dernier sucre par l'action de la levure de bière : nous avons obtenu une solution ne donnant plus, par chromatographie, qu'une seule tache à la même hauteur que celle donnée par le témoin érythrose, tandis que le thréose donne une tache placée à une hauteur nettement différente. En ce qui concerne le sorbose, qui ne subit pas la fermentation alcoolique, nous avons obtenu deux taches, l'une à la hauteur du sorbose, l'autre à celle du thréose témoin.

Nous pouvons donc admettre, avec une haute probabilité, que dans le cas de l'oxydation partielle du fructose, la solution finale ne contient qu'un sucre, l'*érythrose*; dans le cas du sorbose, le tétrose qui apparaît serait le *thréose*.

Les faits exposés ci-dessus nous permettent de confirmer l'hypothèse de P. Fleury et J. Lange. De plus, nos expériences d'oxydation partielle permettent de préciser quel serait, dans chaque cas, le stade primaire de la réaction, selon que la rupture avec le carbonyle en C_2 porte sur le carbone 1 ou le carbone 3. Il se produit, dans le premier cas, une scission oxydative entre 1 et 2, menant à l'aldéhyde formique et à un acide aldonique et, dans le second cas, une scission oxydative entre 2 et 3 donnant l'acide glycolique et un tétrose.

(1) P. Fleury et J. Lange, *J. Pharm. Chim.*, 17, 1933, p. 409.
(2) J. Courtois et M. Guernet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1388.
(3) P. Fleury, J. Courtois et A. Wickstrom, *Ann. Pharm. fr.*, 6, 1948, p. 338.
(4) S. Moore et K. P. Link, *J. Biol. Chem.*, 133, 1940, p. 293.
(5) G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 15, 1896, p. 593 et 19, 1898, p. 1001.

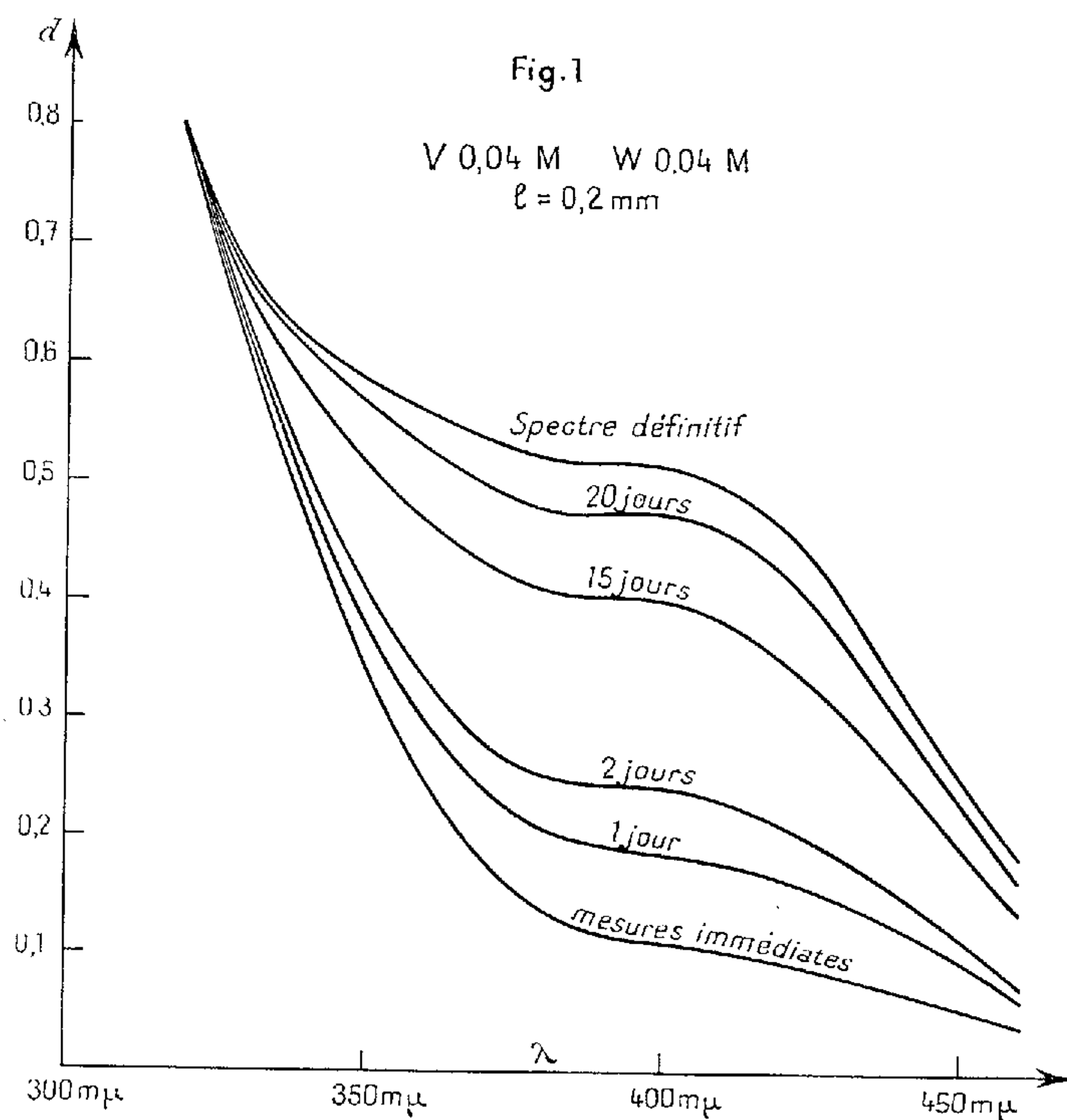
(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Chimie biologique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur certaines séries de vanadotungstates.* Note (*) de Mlle **Françoise Chauveau** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'action du métavanadate de sodium sur une solution de paratungstate montre l'inexistence du moins en solution de la « série bichromatée » à rapport $V/W = 1$; elle confirme le comportement du paratungstate étudié dans des travaux antérieurs. Précisions sur les propriétés de la « série pourpre ».

Dans une Note antérieure (1), nous avons identifié et étudié les vanadotungstates issus des mélanges vanadate-tungstate pour divers pH et divers rapports V/W. Nous envisageons ici deux autres séries décrites dans la littérature et non retrouvées dans les conditions précédentes.

Friedheim-Löwy ([2]) et Rosenheim-Pieck ([3]) avaient fait cristalliser le sel sodique d'une série à rapport V/W = 1 à partir du mélange métavanadate-paratungstate. Dans des travaux antérieurs, Souchay ([4]) a montré que les solutions récentes ayant la composition du paratungstate existent sous deux formes différentes, suivant qu'elles sont obtenues par acidification récente de WO_4Na_2 par la quantité voulue d'acide fort (forme A) ou par dissolution du paratungstate de sodium cristallisé (forme B).



La première forme est plus réactive que la deuxième et toutes deux tendent vers un état commun d'équilibre au bout de plusieurs jours avec 55 % d'ions A. C'est pourquoi nous avons eu recours aux deux types de solutions paratungstiques.

Après mélange des solutions avec le métavanadate on a suivi l'évolution en fonction du temps de la solution obtenue (0,04 en V et en W) par observation de son spectre entre 320 et 460 mμ.

La solution A atteint rapidement son état d'équilibre qui, de plus, est le même que celui des solutions $VO_3Na + WO_4Na_2$ étudiées précédemment et acidifiées de façon à parvenir à la même acidité; celles-ci ne renferment comme nous l'avons montré, outre les ions vanadiques et tungstiques non combinés, que le seul ion mixte à $n = 1/2$ (série jaune rouge), n désignant toujours le rapport V/W dans le composé.

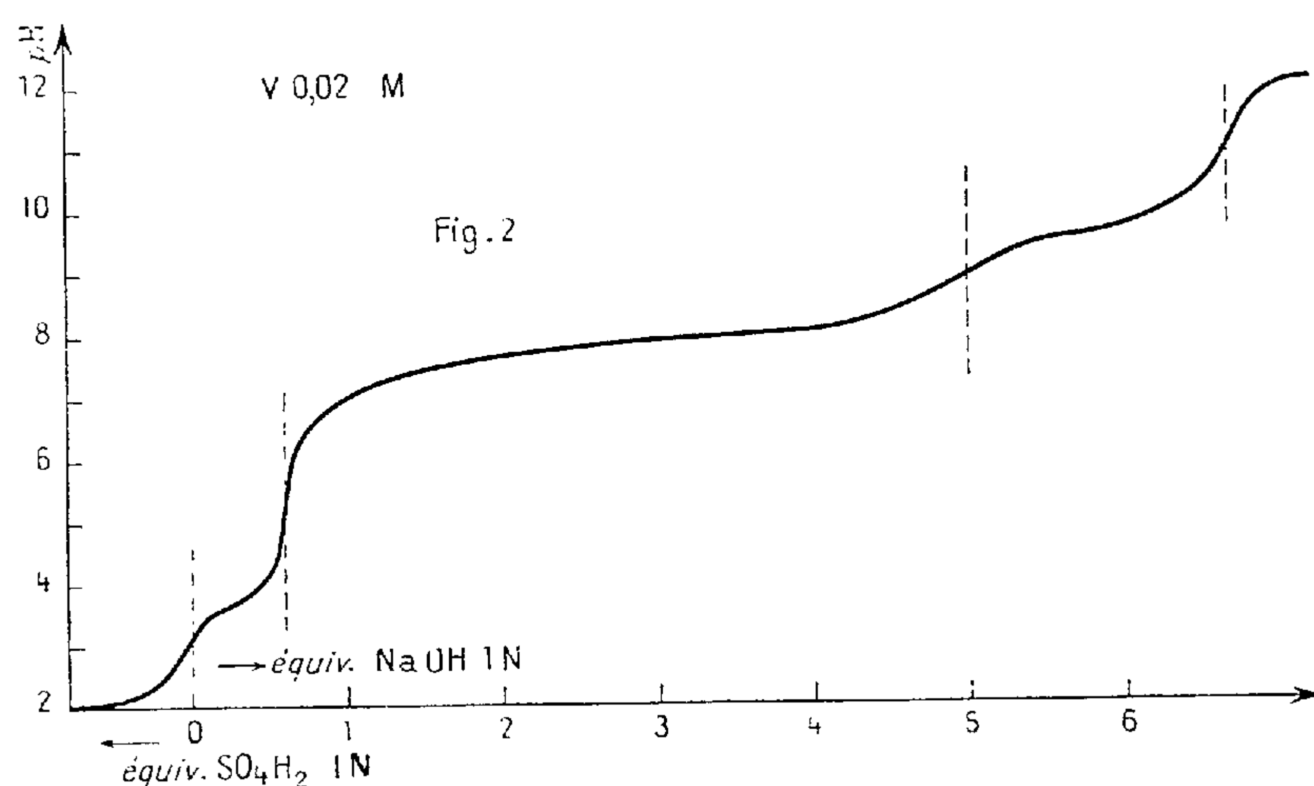
Le spectre de la solution B est presque confondu au départ avec celui du métavanadate (*fig.* 1), mais il évolue, et au bout de 20 jours se confond avec celui de la solution A. Il n'y a donc pas indice de la formation d'un nouveau polyanion mixte.

De plus, ces résultats prouvent que c'est bien l'ion A qui réagit, et que les solutions B ne réagissent que dans la mesure où l'équilibre :



se déplace dans le sens →.

On a donc un moyen de suivre l'évolution d'une solution B, en la faisant réagir à diverses étapes de son vieillissement, avec une solution de métavanadate, et mesurant l'absorption aussitôt après mélange (ne pas confondre avec les mesures précédentes, où l'on suivait l'évolution en fonction du



temps, d'un mélange). Les spectres obtenus sont intermédiaires entre les spectres extrêmes de la figure 1. Au bout d'une vingtaine de jours, ils tendent vers une limite, et si l'on calcule la proportion de paratungstate qui réagit instantanément (donc d'ions A) on trouve 51 %, valeur coïncidant sensiblement avec celle trouvée par polarographie.

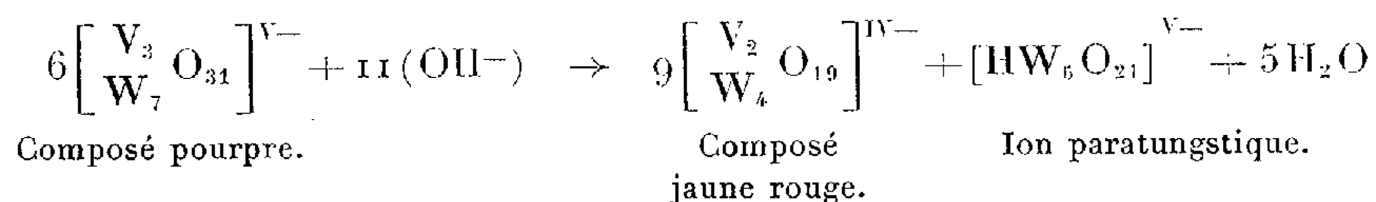
Ainsi, les vanadotungstates de la « série bichromatée » n'existent pas en solution; les conditions où ils se forment sont celles d'obtention des ions à $n = 1/2$. Les cristaux obtenus à l'état solide sont des cristaux mixtes ou un sel double. De plus, l'existence de deux ions paratungstiques se trouve confirmée.

On a de plus signalé une « série pourpre » ([3]), ([5]), et en particulier le sel d'ammonium $3V_2O_5 14WO_3 5(NH_4)O, 37 H_2O$ que nous avons préparé suivant les indications de Rosenheim-Pieck ([3]) et dont nous avons vérifié la composition. Cette série ne se produit pas dans les conditions ordinaires

de mélange des réactifs, et ses propriétés l'apparentent aux métatungstates, et non aux polytungstates ou polyvanadates, comme les autres séries.

Le titrage potentiométrique d'une solution du sel 0,02 en V par SO_4H_2 montre que l'acide correspondant est fort comme l'acide métatungstique; en milieu fortement acide, il se décompose d'ailleurs comme les autres vanadotungstates, ce qu'on peut montrer en suivant l'évolution du spectre d'absorption en fonction de l'acidité.

On a ensuite effectué le titrage potentiométrique par NaOH. La courbe obtenue (*fig.* 2) présente trois points d'équivalence : le premier a lieu pour 0,6 équiv de NaOH par atome V, et correspond à la formation du composé à $n = 1/2$ (série jaune rouge), ainsi que le montre le spectre d'absorption, et de paratungstate suivant la réaction :



$$6\begin{bmatrix} V_3 \\ W_7 \end{bmatrix} O_{31}\Big]^{V-} + 11(OH^-) \rightarrow 9\begin{bmatrix} V_2 \\ W_4 \end{bmatrix} O_{19}\Big]^{IV-} + [HW_6O_{21}]^{V-} + 5H_2O$$

Composé pourpre. — Composé jaune rouge. — Ion paratungstique.

Le composé pourpre n'est pas en équilibre réversible, car la réacidification n'en donne aucune trace; il se différencie par là des autres séries étudiées précédemment.

Le deuxième point d'équivalence a lieu pour 5 équiv de NaOH et correspond à la transformation complète des produits de la réaction précédente en pyrovanadate et en WO_4Na_2. Le troisième point d'équivalence correspond au déplacement de NH_3 du sel et confirme les résultats de l'analyse.

Nous avons ainsi montré le caractère particulier de la « série pourpre » qui se distingue des autres séries avec lesquelles elle n'est pas en équilibre; ses propriétés la rapprochent des métatungstates bien que sa constitution soit différente en apparence, puisque les métatungstates renferment 12 W. Il n'est pas exclu que les cristaux obtenus soient des cristaux mixtes d'un composé à 8 W pour 4 V et de métatungstate.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) P. Souchay et F. Chauveau, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1619.

(2) Friedheim-Löwy, Z. *anorg. Chem.*, 6, 1894, p. 11.

(3) Rosenheim-Pieck, *Z. anorg. Chem.*, **98**, 1916, p. 223.

(4) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 18, 1943, p. 73-96.

(5) Friedheim, *Ber.*, **23**, 1890, p. 1505.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation des esters cyclopropaniques cis en trans.* Note (*) de MM. **Marc Julia, Sylvestre Julia, Bernard Bémont** et M[lle] **Georgette Tchernoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que divers acides cyclopropaniques cis peuvent être isomérisés en acides trans plus stables par action de bases fortes sur leurs esters.

Nous avons décrit récemment [1] une méthode de préparation d'esters et d'acides cyclopropaniques à partir de γ-lactones facilement accessibles. L'étape essentielle était la cyclisation d'esters γ-halogénés où l'emploi de bases fortes a permis d'augmenter notablement les rendements obtenus dans ce genre de cyclisation par les auteurs précédents. Depuis la parution de notre travail, une méthode analogue a été employée par Swett [2] pour préparer l'ester méthyl-2 cyclopropane carboxylique.

Nous avions étudié particulièrement cette cyclisation dans le cas du γ-phényl γ-chlorobutyrate d'éthyle et obtenu uniquement (avec un rendement de 77 %) du phényl-2 cyclopropanecarboxylate d'éthyle trans. L'homogénéité stéréochimique du produit nous paraissait établie par la cristallisation spontanée du produit obtenu (I, $R=C_2H_5$) qui, pur, fond à 38° et par la saponification qui nous a donné, avec un rendement de 98 %, l'acide trans phényl-2 cyclopropane carboxylique (F 90°, anilide F 145°). Or on sait que la saponification dans les conditions habituelles n'isomérise pas les dérivés cyclopropaniques.

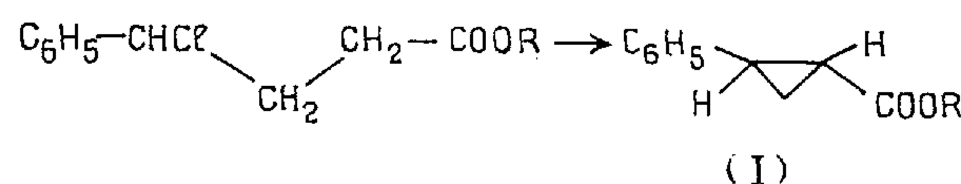


Fig. A.

L'obtention du seul isomère trans, alors que la formation de l'isomère cis dans cette cyclisation est également possible, posait la question de savoir si la configuration du produit obtenu était déterminée par le mécanisme même de la réaction ou bien si l'isomère cis, formé parallèlement tout d'abord, était ensuite rapidement transformé en trans dans les conditions de l'expérience.

La stéréochimie de l'alcoylation a été étudiée dans quelques cas : La substitution du phénylacétonitrile potassé par le chlorure d'α-phényléthyle donne, dans l'éther, des quantités égales de diphényl-2.3 butyronitrile *thréo* et *érythro* mais uniquement l'*érythro* dans l'ammoniac liquide [3]. D'une façon analogue, le phénylacétate de potassium α-potassé a été alcoylé de façon stéréo-sélective [4]. Dans ce cas il semblait que l'obtention

du seul isomère *érythro* était due à la conversion du *thréo* en *érythro* dans les conditions de l'expérience.

Dans le cas de nos esters cyclopropane carboxyliques, il était plus vraisemblable d'admettre l'isomérisation de l'ester cis en ester trans que la réaction du carbanion dans une configuration préférée. Toutefois l'étude de la littérature ne laissait pas prévoir une isomérisation facile d'esters cyclopropaniques. Si les nitriles s'isomérisent assez facilement sous l'action des bases ([5]), ([6]), ([7]) les acides et les esters se comportent vis-à-vis des bases fortes comme s'ils n'avaient pas d'hydrogène en α. Le cyclopropane carboxylate d'éthyle donne, avec l'amidure de sodium, l'imide et, avec le triphénylméthyl sodium, la cyclopropyl-triphénylméthyl cétone ([8]). Le diphényl-2.2 cyclopropane carboxylate de méthyle optiquement actif n'est pas racémisé par reflux 15 h dans une solution méthylique concentrée de méthylate de sodium ni par reflux 6 h dans le benzène en présence d'hydrure de sodium ([5]). Tout récemment, un cas d'isomérisation d'un ester cyclopropanique par l'éthylate de sodium semble pourtant avoir été observé ([13]).

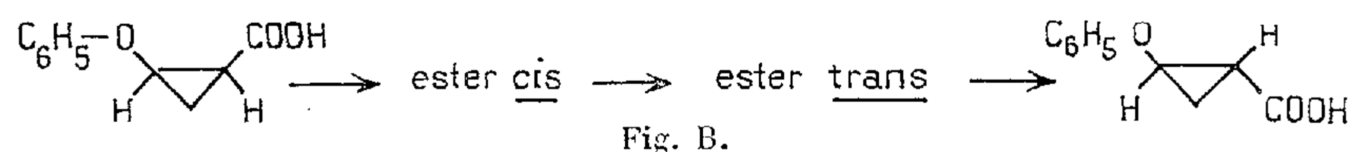


Fig. B.

Pour savoir ce qui s'était passé lors de la formation de (I, $R=C_2H_5$) nous avons préparé l'acide (I, R=H, cis) F 102-104° par cristallisation fractionnée du mélange cis + trans obtenu dans la réaction du diazoacétate d'éthyle sur le styrène ([9]) et l'avons transformé en ester méthylique (I, $R=CH_3$, cis) par le diazométhane. Cet ester a ensuite été soumis à l'action du *t*-amylate de sodium dans le benzène, une nuit à froid et quelques heures à reflux; le produit est ensuite saponifié. L'acide obtenu est cristallisé une fois dans l'alcool dilué pour donner 73 % d'acide trans phényl-2 cyclopropane carboxylique F 89-90° (non abaissé par mélange avec l'acide trans pur). On voit donc que, dans les conditions de formation de nos esters cyclopropaniques, les esters cis éventuellement formés sont transformés en esters trans de sorte que seuls ceux-ci sont finalement isolés. Le *t*-butylate de potassium dans le *t*-butanol dans les mêmes conditions provoque la même isomérisation mais moins nettement, et l'éthylate de sodium dans l'éthanol encore moins nettement.

Nous avons récemment ([7]) transformé l'acide phénoxy-2 cyclopropane carboxylique cis en son isomère trans en passant par son nitrile. Nous avons maintenant réalisé la même transformation en passant par l'ester méthylique cis et obtenu l'acide trans F 110° (73 % avec le *t*-amylate de sodium dans le benzène, 96 % avec le *t*-butylate de potassium dans le *t*-butanol et 46 % par l'éthylate de sodium dans l'éthanol).

Enfin le cas des acides chrysanthémiques était particulièrement intéressant. On sait en effet ([10]) que les esters de ces acides avec diverses cyclopenténolones sont des insecticides puissants (pyréthrines, alléthrine) et que les esters de l'acide trans sont plus actifs que ceux de l'acide cis. La synthèse classique ([11]), ([12]) donne un mélange de cis et de trans. Récemment l'acide cis a pu être transformé en nitrile cis et celui-ci saponifié en acide trans ([6]). Nous avons transformé l'acide cis chrysanthémique en son ester méthylique et obtenu en opérant comme ci-dessus, l'acide trans-chrysanthémique avec un rendement de 87 % par le *t*-amylate de sodium dans le benzène et 46 % avec le *t*-butylate de potassium dans le *t*-butanol; l'éthylate de sodium dans l'éthanol est ici beaucoup moins actif.



Fig. C.

Il semble donc que, suivant la structure de l'ester cyclopropanique considéré, il faille une base plus ou moins forte pour provoquer l'isomérisation.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) M. Julia, S. Julia et B. Bémont, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 2304.

([2]) L. R. Swett, 133rd *Meeting, American Chemical Society*, San Francisco, avril 1958, *Vol. of Abstracts*, p. 204.

([3]) W. R. Brasen et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 395.

([4]) W. J. Chambers, W. R. Brasen et C. R. Hauser, *ibid.*, **79**, 1957, p. 879.

([5]) H. M. Walborsky et F. N. Hornyak, *ibid.*, **77**, 1955, p. 6026; **78**, 1956, p. 872.

([6]) S. H. Harper et K. C. Sleep, *J. Sc. Food and Agr.*, **6**, 1955, p. 116; *Chem. and Ind.*, 1955, p. 9; *Chem. Abstr.*, **52**, 1958, p. 8190.

([7]) M. Julia et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2897.

([8]) F. J. Piehl et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 5023.

([9]) A. Burger et W. L. Yost, *ibid.*, **70**, 1948, p. 2198; H. L. de Waal et G. Werner, *Chem. Ber.*, **85**, 1952, p. 574.

([10]) R. L. Metcalf, *Organic Insecticides*, *Interscience*, New-York, 1955, p. 47.

([11]) H. Staudinger, O. Muntwyler, L. Ruzicka et S. Seibt, *Helv.*, **7**, 1924, p. 390.

([12]) I. G. M. Campbell et S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 283.

([13]) E. N. Trachtenberg et G. Odian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 4015.

(*Faculté des Sciences de Paris, E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques dérivés de la carbanilide et de la benzanilide.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations qualitatives entre les absorptions des dérivés de la carbanilide et de la benzanilide sont analogues à celles constatées pour les mêmes dérivés d'autres N-acidylarylamines (acétanilide, etc.).

Au cours des recherches chimiques et physiques sur les dérivés acidylés des arylamines ([1]), j'ai été conduit à aborder l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des substances de formes : Ar.N(R).C(: Y).N(R').Ar'(I) et Ar.C(: Y).N(R).Ar'(II) (où Ar, Ar' = aryle ou groupements spectralement apparentés; R, R' = H, alcoyle, Ar; Y = O, S, NH, N.OH, $N.NH_2$ et leurs dérivés fonctionnels).

La présente Note contient quelques résultats concernant l'absorption ([2]) dans l'ultraviolet moyen de la N-*méthylcarbanilide*, de ses dérivés *méthyl*-2- (F 84°), *méthyl*-3- (F 79°), *méthyl*-4- (F 114°) *chloro*-2- (F 103), *chloro*-3- (F 109°) et *chloro*-4-N-*méthylcarbanilide* (F 114°) et des isologues *thiocarbanilide* et N.N'-*diphénylguanidine* ainsi que l'absorption de la N-méthylbenzanilide ([3]) et de ses dérivés *méthyl*-2- (F 74°), *méthyl*-3- (F 70°), *méthyl*-4- (F 55°), *chloro*-2- (F 97°), *chloro*-3- (F 65°) et *chloro*-4-N-*méthylbenzanilide* (F 67°).

La comparaison de l'absorption de la phénylurée ([1]), de la carbanilide, de la N-méthylcarbanilide et de ses dérivés alcoylés et chlorés montre que :

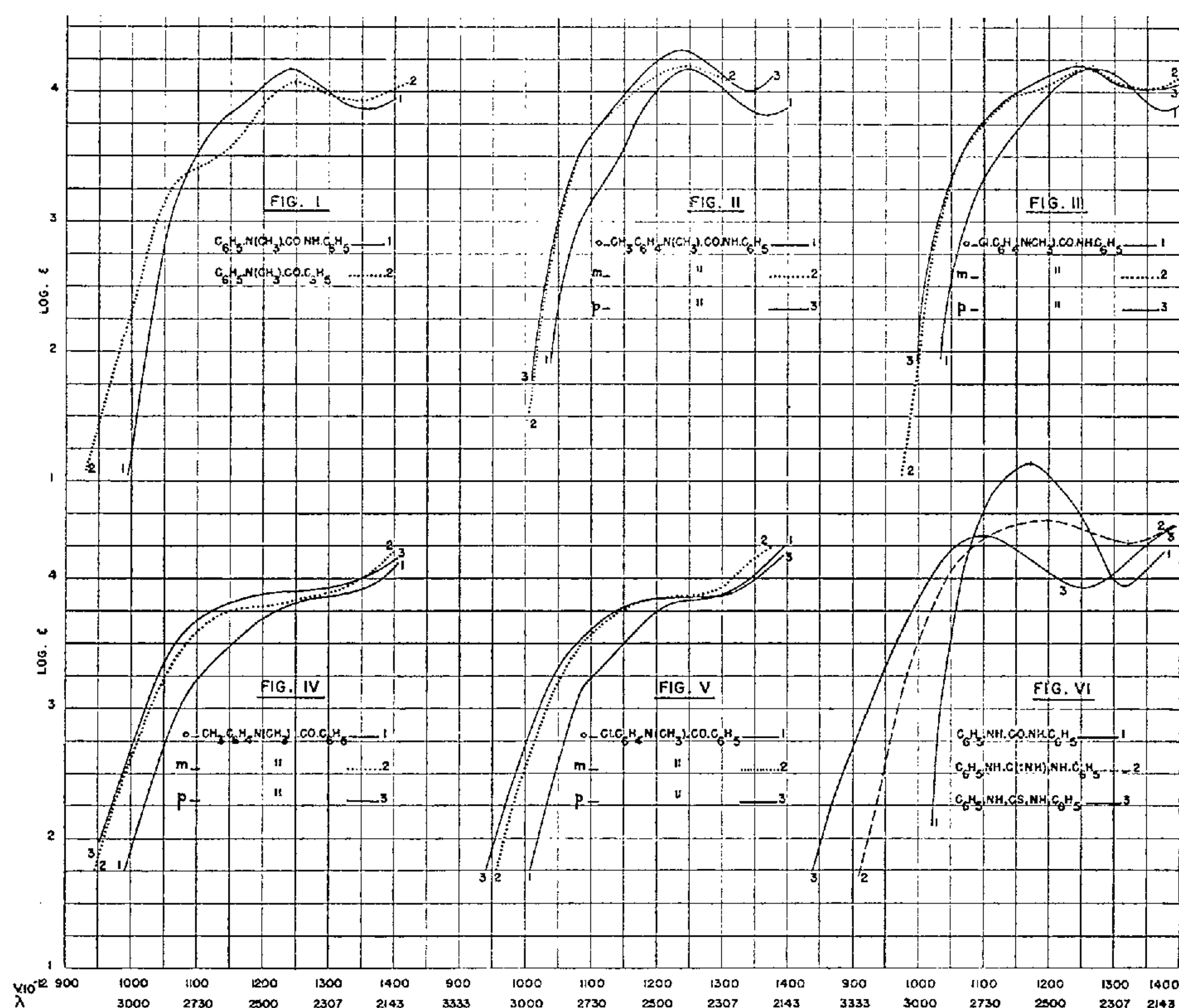
1° Le passage de la phénylurée à la carbanilide se traduit, en accord avec ce qu'on observe pour la conjugaison des chromophores analogues, par des modifications importantes de ses bandes principales A et B : déplacement vers les faibles fréquences et augmentation de l'intensité plus forts pour la bande B que pour la bande A, celle-ci étant totalement masquée par la première (*fig.* VI).

2° La N-méthylation de la carbanilide produit des changements spectraux qui sont, dans une certaine mesure, contraires à ceux constatés lors du passage de la phénylurée à la carbanilide : déplacement de la bande principale A vers les grandes fréquences avec diminution importante de son intensité et apparition d'une inflexion vers $\nu.10^{-12} \sim 1100$. L'affaiblissement de l'indice spectral de conjugaison de la carbanilide, $(C_6H_5/NH.CO.NH.C_6H_5)$, par N-méthylation se manifeste, entre autres, par la diminution de la symétrie de sa bande principale et par l'apparition dans la courbe de la N-méthylcarbanilide de certains caractères de la phénylurée (voisinage des bandes B de ces deux substances, etc.) (*fig.* I et VI).

3° La méthylation (*o*, *m*, *p*) et la chloruration (*o*, *m*, *p*) du noyau du plus proche du-$N(CH_3)$-de la N-méthylcarbanilide produisent des modifications spectrales analogues à celles qu'on constate pour les mêmes substitutions effectuées sur d'autres dérivées benzéniques ([4]) (*fig.* II et III). Ainsi par exemple l'*o*-méthylation et l'*o*-chloruration produisent, entre autres, une diminution très importante de l'intensité de l'inflexion A (effet spectral ortho-anomal ou effet « stérique »). Le $[C_6H_5 | N(CH_3).CO.NH.C_6H_5]$ est affaibli par les *o*-substitutions en général.

La comparaison de l'absorption de la carbanilide avec celles de ses isologues thiocarbanilide et N.N'-diphénylguanidine montre que les relations spectrales qualitatives entre ces substances sont, dans une certaine mesure, analogues à

celles observées pour certains composés isologues contenant les groupements CO, CS et C:NH [composés hétérocycliques ([4]), etc.] (*fig.* VI). Il est à noter que les principales relations spectrales constatées cis-dessus entre les dérivés N- et C-substitués de la carbanilide sont valables pour les mêmes dérivés de la thiocarbanilide et de la N.N'-diphénylguanidine (recherches inédites).



Enfin, les principales relations spectrales qualitatives entre la benzamide, la benzanilide et ses dérivés N-et-C substitués étudiés ici (*fig.* IV et V) sont semblables à celles constatées ci-dessus pour la phénylurée, la carbanilide et ses dérivés. En particulier, l'indice spectral de conjugaison (C_6H_5 | NH.CO.C_6H_5) diminue, comme celui de la carbanilide, par N-méthylation et par des *o*-substitutions effectuées sur le noyau voisin du NH, en accord avec ce qu'on observe pour la diminution de l'indice spectral de conjugaison [C_6H_5 | NH.C(:Y).R] de tous les composés du type C_6H_5.NH.C(:Y).R lorsqu'on remplace le H du NH et les H en ortho du C_6H_5 par différents substituants (alcoyle, aryle, acidyle, etc.) (recherches inédites). Il est à noter que ces mêmes substitutions produisent, également, une diminution du (C_6H_5 | NH.C(:Y).NH.C_6H_5) de tous les composés du type C_6H_5.NH.C(:Y).NH.C_6H_5 étudiés ([5]).

Je poursuis ces recherches en vue d'étudier le domaine de validité des relations spectrales indiquées dans la présente Note.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1447, p. 664; 1949, p. 134 et 761; 1951, p. 220 et 534; 1954, p. 99; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1439 et 2307.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95% et aux concentrations N/3 000, N/400 et N/4 000. Toutes les substances étudiées, cristallisées dans l'alcool, sont incolores. Les dérivés de la N-méthylcarbanilide et de la N-méthylbenzanilide ont été préparés par traitement des N-méthylarylamines respectivement avec l'isocyanate de phényle (ou le benzazide) et le chlorure de benzoyle sans solvant ou avec solvant [anhydre neutre ou basique (pyridine etc.) ou hydraté alcalin). Les résultats de la détermination quantitative de tous les éléments (C, H, O, N, Cl) des substances étudiées sont en parfait accord avec leur formule chimique élémentaire.

(3) La courbe d'absorption de la N-méthylbenzanilide, donnée ici, est celle de sa solution alcoolique mesurée plusieurs heures après sa préparation. Mais la courbe de la solution alcoolique fraîche de ce composé est très voisine de celle de la N-méthyl-*m*-méthylbenzanilide. L'étude de ce phénomène, observable, également, pour d'autres N-méthylbenzoylarylamines, est en cours.

(4) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1049.

(5) L'ensemble de ces recherches et l'interprétation des résultats obtenus seront publiés ultérieurement.

(*Labaratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de cétones aliphatiques à longues chaînes. β-dicétones à chaîne droite et β-dicétone α-ramifiée* (1). Note de M. **Raoul Toubiana**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse et quelques propriétés de deux β-dicétones à chaîne droite $C_{37}H_{72}O_2$ (X*b*), $C_{30}H_{58}O_2$ (X*a*) et d'une β-dicétone α-ramifiée $C_{55}H_{108}O_2$ (XI) sont décrites.

Dans le cadre d'une étude des acides mycoliques et de leurs produits de dégradation, nous poursuivons la préparation de cétones aliphatiques ramifiées à longues chaînes. La structure envisagée pour certains acides mycoliques rend particulièrement important de connaître les propriétés de β-dicétones α-ramifiées à longues chaînes. La synthèse d'un tel type de dicétones a été décrite dans une Note précédente (2); afin de confirmer les résultats obtenus, nous avons entrepris la synthèse de β-dicétones, avec ou sans ramification en α, par des voies différentes.

La synthèse de deux β-dicétones à chaînes normales a été réalisée, soit par réaction d'un ester sur une méthylcétone (β-dicétone $C_{37}H_{72}O_2$, X*b*), soit par hydratation d'une cétone α-acétylénique (β-dicétone $C_{30}H_{58}O_2$, X*a*). L'alcoylation d'une de ces cétones nous a fourni une β-dicétone α-ramifiée, $C_{55}H_{108}O_2$ (XI).

Heptatriacontane-dione-18.20 (X*b*). — Sur la méthylheptadécylcétone (VIII) préparée par synthèse malonique selon Bowman à partir d'acide stéarique, on

fait réagir l'octadécanoate d'éthyle (IX) en présence d'amidure de sodium selon [3].

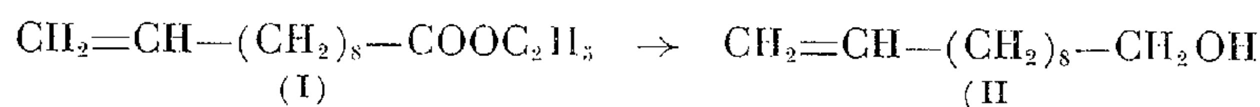
Après cristallisation et chromatographie, nous obtenons la β-dicétone (X*b*), F 75-76° ($C_{37}H_{72}O_2$, calculé %, C 80,95; H 13,22; trouvé %, C 80,94; H 13,71). Le spectre ultraviolet [4] présente un maximum à 275 mμ (ε = 10 000) [5]. Le spectre infrarouge présente à 6,2 μ une large bande caractéristique des β-dicétones [6], [7]. Le produit de réaction de l'hydroxylamine, après séparation par chromatographie, donne en quantités approximativement égales, une isoxazole : F 70-71° ($C_{37}H_{71}ON$, calculé C 81,40; H 13,11; N 2,56; trouvé %, C 81,83; H 13,60; N 3,29) et une dioxime F 90-92° $C_{37}H_{74}O_2N_2$, calculé %, C 76,75; H 12,88; N 4,84; trouvé %, C 76,80; H 12,87; N 4,67.

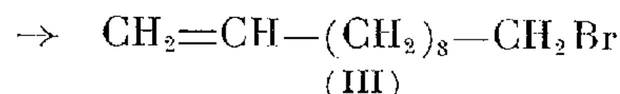
Triacontane-dione-12.14 (X*a*). — L'octadécène-1, matériel de départ, a été préparé soit par pyrolyse du palmitate d'octadécyle, soit par la suite de réactions (I) à (IV). L'octadécène-1 (IV) obtenu est transformé en octadécyne-1 (V) par bromuration et déshydrobromuration. Par réaction du dérivé bromomagnésien de ce dernier sur l'aldéhyde laurique, on obtient l'alcool acétylénique (VI) : F 51-52° ($C_{30}H_{58}O$, calculé %, C 82,87; H 13,45; trouvé %, C 82,88; H 13,38) qui, oxydé par le mélange CrO_3-pyridine conduit à la cétone acétylénique (VII) : F 40-41° ($C_{30}H_{56}O$, calculé %, C 83,26; H 13,04; trouvé %, C 83,30; H 12,95). Traitée par l'hydroxylamine, cette cétone conduit à une isoxazole [8], structure confirmée par le comportement chromatographique et le spectre infrarouge F 54-55° ($C_{30}H_{57}ON$, calculé %, C 80,47; H 12,83; N 3,13; trouvé %, C 80,17; H 12,90; N 3,34). Le spectre ultraviolet de la cétone (VII) présente deux maximums à 217 mμ (ε = 5 000) et à 225 mμ (ε = 4 500). Son comportement est identique à celui d'une cétone α-acétylénique dont l'isolement a été décrit antérieurement [1] [dotétracontyne-21 one-20, λ_{max} 217 mμ (ε = 5 000) et 225 mμ (ε = 4 400)]. Le spectre infrarouge présente une bande acétylénique à 4,5 μ et une bande cétone à 6 μ.

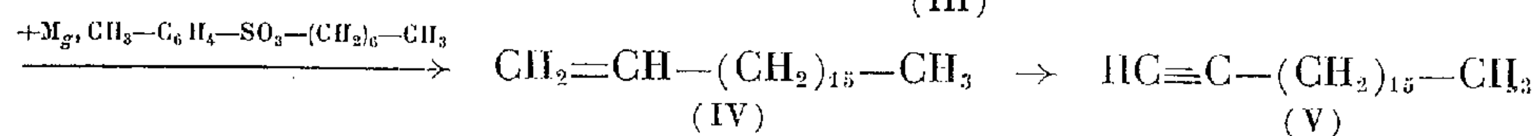
L'hydratation de la triacontanone-12 yne-13 par l'acide sulfurique selon [9] fournit en bon rendement la triacontane-dione-12.14 (X*a*) : F 58-59°, ($C_{30}H_{58}O_2$, calculé %, C 79,93; H 12,97; trouvé %, C 80,04; H 13,10); dioxime F 65-67° ($C_{30}H_{60}O_2N_2$, calculé %, N 5,83; trouvé %, N 5,82).

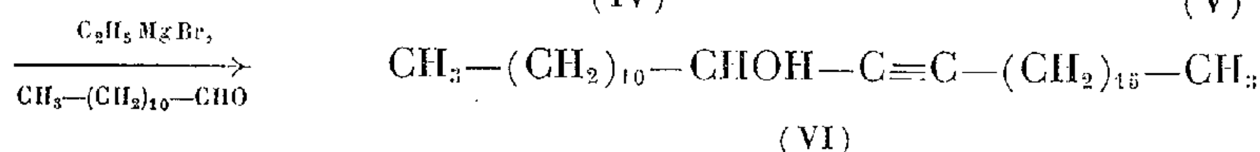
Octadécyl-19 *heptatriacontane-dione*-18.20 (XI). — Sur la β-dicétone (X*a*) en solution dans la méthylisobutylcétone, on fait réagir l'iodo-octadécane en présence de CO_3K_2 selon [10], et l'on obtient après chromatographie l'octadécyl-19 heptatriacontane-dione-18.20 (XI) : F 59-62° ($C_{55}H_{108}O_2$, calculé %, C 82,36; H 13,64; trouvé %, C 82,29; H 13,92). La réaction avec l'hydroxylamine conduit essentiellement à une dioxime : F 59-60° ($C_{55}H_{110}O_2N_2$, calculé %, C 79,45; H 13,34; N 3,37; trouvé %, C 80,23; H 13,36; N 2,53). Le spectre ultraviolet de la β-dicétone ramifiée obtenue (λ_{max} 290 mμ, ε = 2 000), et son spectre infrarouge sont identiques à ceux de la β-dicétone-1.3 ramifiée en 2 publiés précédemment [2] (*voir* tableau).

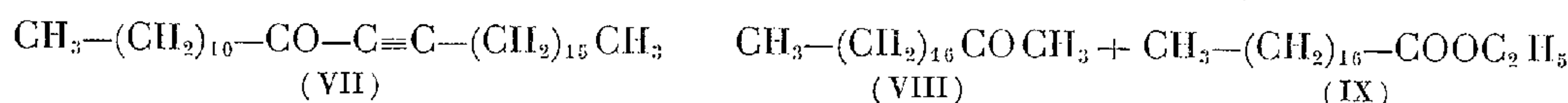
	Formules brutes.	F (°C).	Spectres ultraviolets [11] λ max (mμ).	ε.	Réaction du Cl_3Fe.
Triacontanone-12 yne-13 (VII)......... .	$C_{30}H_{56}O$	40-41	217 225	5 000 4 500	
Dotétracontyne-21 one-20 [1]............	$C_{42}H_{80}O$	64-65	217 225	5 000 4 400	
Heptatriacontane-dione-18.20 (X *b*).......	$C_{37}H_{72}O_2$	75-76	275	10 000	+
Triacontane-dione-12.14 (X *a*)...........	$C_{30}H_{58}O_2$	58-59	275	10 000	+
Octadécyl-19 heptatriacontane-dione-18.20 (XI)...............................	$C_{55}H_{108}O_2$	59-62	290	2 000	—
Eicosyl-21 tritétracontane-dione-20.22 [2]...	$C_{63}H_{124}O_2$	58-59	290	2 000	—

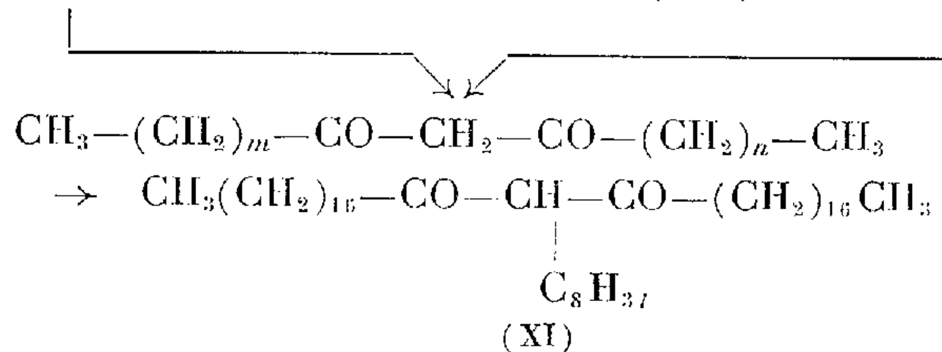


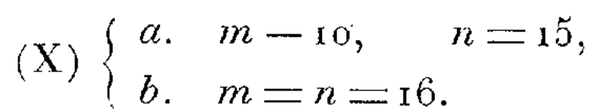












([1]) 51e communication sur les Constituants des Mycobactéries ; 50e comm., *voir* R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2054.

([2]) R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1577.

([3]) J. T. Adams et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1220.

([4]) Tous les spectres ultraviolets de ce travail ont été mesurées dans l'hexane.

([5]) J. Nunn, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 313.

([6]) R. J. Rasmussen, D. D. Tunicliff et R. R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1068.

([7]) Les spectres ultraviolets et infrarouges sont semblables à ceux d'un échantillon de β-dicétone $C_{15}H_{28}O_2$ mis à notre disposition par le Docteur J. C. Smith (Oxford).

([8]) L. Claisen, *Ber. d. chem. Gesells.*, 36, 1903, p. 3664.

([9]) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. Chim.*, [3], 25, 1901, p. 302.

([10]) H. Hunsdiecker, *Ber. d. chem. Gesells.*, 75, 1942, p. 1190; S. Ställberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi, Min. Geol.*, 19 A, n° 1, 1945.

([11]) Pour les spectres ultraviolets des composés acétyléniques, voir *Acetylenic compounds in organic synthesis*, R. A. Raphael, Butterworths Scientific Publ., Londres 1955, p. 208.

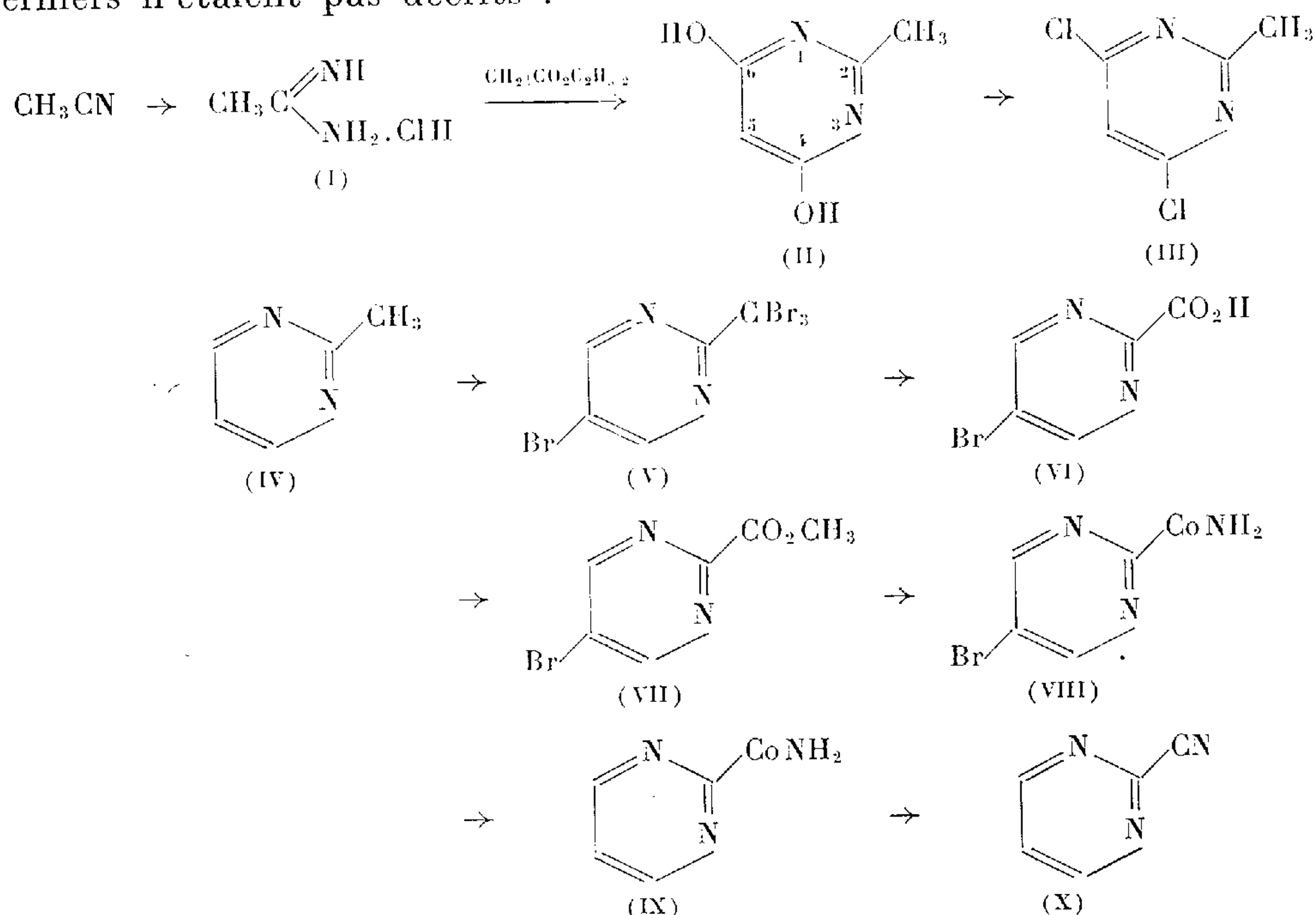
(*Institut de Biologie physicochimique, rue Pierre-Curie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés fonctionnels de la pyrimidine.* Note de MM. **Max Robba** et **Raymond Delaby** †, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous poursuivons l'étude de dérivés des trois diazines en réalisant, à partir de la cyano-2 pyrimidine, dont un nouveau mode d'accès est mis au point, la synthèse de quelques pyrimidines possédant les fonctions amide, amidine et amidoxime en position -2.

La synthèse de la cyano-2 pyrimidine (X) est effectuée par une méthode analogue à celle adoptée pour la cyanopyrazine ([1]) et la cyano-3 pyridazine ([2]), c'est-à-dire par deshydratation de l'amide correspondant au moyen de l'oxychlorure de phosphore.

La voie d'accès à l'amido-2 pyrimidine (IX), depuis l'acétonitrile, est assez longue et ne comporte pas moins de neuf stades, dont les quatre derniers n'étaient pas décrits :



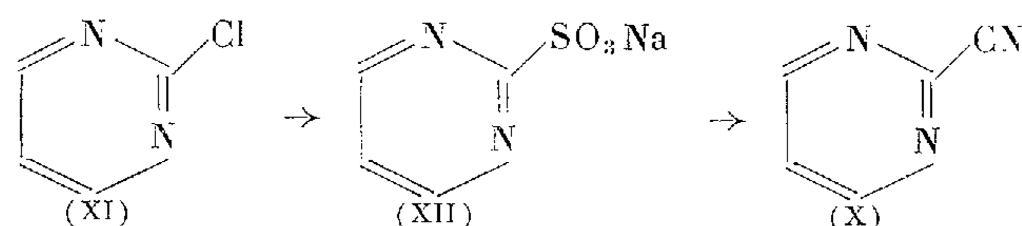
Le chlorhydrate d'acétamidine (I) est obtenu par la méthode de

Pinner ([3]), la méthyl-2 dihydroxy-4.6 pyrimidine (II) et la méthyl-2 dichloro-4.6 pyrimidine (III) selon Henze, Clegg et Smart ([4]), la méthyl-2 pyrimidine (IV) selon Smith et Christensen ([5]), enfin la tribromométhyl-2 bromo-5 pyrimidine (V) et la carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (VI), d'après Holland et Slack ([6]).

Nous réalisons l'estérification de la carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (VI) en carbométhoxy-2 bromo-5 pyrimidine (VII) F 148°, avec un rendement quantitatif, à l'aide d'une solution éthérée de diazométhane.

L'ester est amidifié par l'ammoniac anhydre en solution dans le méthanol absolu, en amido-2 bromo-5 pyrimidine (VIII) F 209°. Cet amide bromé est deshalogéné catalytiquement par le nickel Raney sous pression d'hydrogène, en amido-2 pyrimidine (IX) F 167°, qui est deshydratée en cyano-2 pyrimidine (X) F 42°, par action de l'oxychlorure de phosphore à l'ébullition. Le nitrile est ainsi obtenu en dix stades avec un rendement global de 3 %.

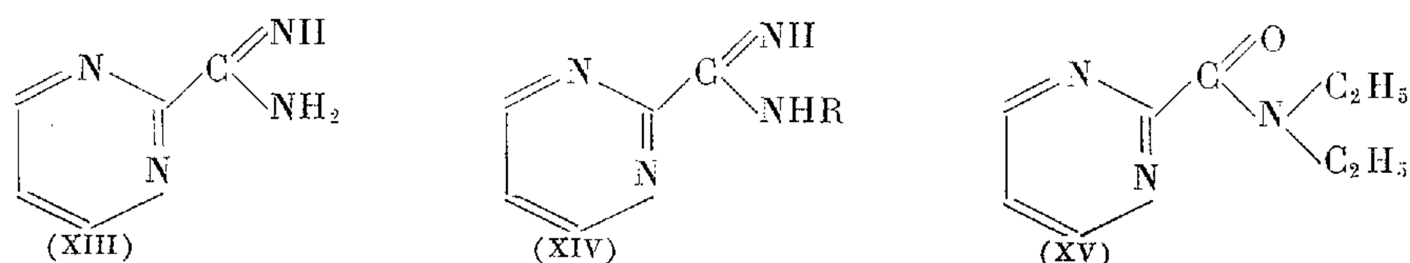
Pour la préparation de quantités importantes de ce nitrile, nous avons préféré choisir la méthode, moins pénible, de Ochiai et Yamanaka ([7]), qui consiste à substituer à l'atome de chlore de la chloro-2 pyrimidine (XI) le groupement nitrile, par l'intermédiaire du dérivé sulfoné (XII).



L'amidino-2 pyrimidine (XIII) F 125-126°, est préparée par extraction à l'éther de la solution aqueuse alcalinisée de son chlorhydrate, obtenu par la méthode de Pinner.

La synthèse de sept amidines N-monosubstituées (XIV) est faite par addition de chlorure d'aluminium au mélange équimoléculaire fondu à 60-70° d'amine primaire et de cyano-2 pyrimidine.

L'action du bromure de diéthylaminomagnésium sur la cyano-2 pyrimidine dans l'éther éthylique à reflux, ne nous a pas donné la N N-diéthylamidino-2 pyrimidine attendue, mais un mélange d'amido-2 pyrimidine, NN-diéthylamido-2 pyrimidine (XV) et amidino-2 pyrimidine, qui a été séparé par chromatographie sur alumine. Une réaction anormale est également observée avec l'iodure de méthyl-magnésium : nous n'avons pu obtenir l'acétyl-2 pyrimidine mais un mélange d'amidino-2 pyrimidine et d'un corps jaune fluorescent dont l'étude est en cours.



Le chauffage en solution aqueuse du mélange équimoléculaire de cyano-2 pyrimidine, chlorhydrate d'hydroxylamine et carbonate de sodium fournit la pyrimidine amidoxime-2. Les points de fusion et les rendements à partir du nitrile des amidines et de l'amidoxime sont réunis dans le tableau suivant :

R.	F (°C).	Rdt (%).
H	125-126	13
$-C_6H_5$	117-118	67
$-C_6H_4-CH_3$ (*o*)	92- 93	32
$-C_6H_4-CH_3$ (*p*)	128,5	45
$-C_6H_4-Cl$ (*p*)	112	54
$-C_{10}H_7$-α	154-155	53
$-C_{10}H_7$-β	166	63
$-CH_2C_6H_5$	80	36
$-OH$	262	74

(Formule : pyrimidinyl-2–C(=NH)–NHR)

(¹) R. Delaby, R. Damiens et M. Robba, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 822.
(²) R. Delaby, R. Damiens et M. Robba, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1739.
(³) *Synthèses organiques*, volume collectif, I, p. 204.
(⁴) H. R. Henze, W. J. Clegg et C. W. Smart, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1320.
(⁵) V. H. Smith et B. E. Christensen, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 829.
(⁶) A. Holland et R. Slack, *Chemistry and Industry*, 1954, p. 1203.
(⁷) E. Ochiai et H. Yamanaka, *Pharm. Bull. Japan*, 3, 1955, p. 173.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation de quelques dérivés de la pyridine.* Note de MM. **Bernard Marcot** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient les réactions d'oxydation de quelques dérivés de la pyridine (méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine, diméthyl-2.4 pyridine, 1.α-pyridyl-2 propanol) avec l'anhydride sélénieux et le bichromate de potassium, avec lesquels ils obtiennent, soit des acides, soit des composés carbonylés.

La littérature ne mentionne que des travaux peu nombreux et fragmentaires sur l'oxydation des composés de la pyridine. Entre autres Vene (¹) indique que la méthyl-2 pyridine est oxydée par l'anhydride sélénieux, en donnant le formyl-2 pyridine, mais les rendements sont très faibles. Les résultats sont confirmés par Henz (²), qui signale en outre la présence d'acide picolique. En utilisant le même oxydant, mais en opérant sous pression, Dietrich et Jeschel (³) obtiennent avec de bons rendements les acides correspondants aux alcoyl-pyridines, mais n'observent pas la présence d'aldéhydes. Signalons enfin que Sauermilch et Mathes (⁴), qui ont employé l'oxydation catalytique en phase gazeuse, obtiennent des

aldéhydes correspondant aux composés alkyles oxydés, mais accompagnés de produits correspondant à des réactions secondaires. Les résultats varient donc avec les techniques suivies.

Dans cette Note, nous avons étudié et précisé le mode d'action de deux oxydants; l'anhydride sélénieux et le bichromate de potassium, en solution dans l'acide sulfurique sur les composés suivants : méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine, diméthyl-2.4 pyridine, 1.α-pyridyl-2 propanol.

A. *Oxydation par l'anhydride sélénieux.* — La technique utilisée est des plus simples : dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit successivement le composé pyridinique, en solution dans le solvant (acétate d'éthyle, méthanol, xylène), on chauffe à reflux, pendant 4 h; après refroidissement on filtre pour séparer l'anhydride sélénieux, qui n'a pas réagi et le sélénium. On purifie, soit par cristallisation, soit par distillation fractionnée. Le facteur le plus important qui influe sur la réaction est la valeur du rapport du poids de l'anhydride sélénieux à celui du composé pyridinique.

Avec la méthyl-2 pyridine, on obtient, soit le formyl-2 pyridine, soit un mélange de formyl-2 pyridine et d'acide picolique, soit l'acide picolique seul, mais les rendements sont faibles. Le tableau ci-dessous indique les résultats.

Rapport $\frac{\text{poids de méthyl-2 pyridine}}{\text{poids d'anhydride sélénieux}}$.	Formyl-2 pyridine (%(.	Acide picolique (%).
1/5	4	0
2/5	9,5	0
1	6,5	3
2	0	10,5

Dans les mêmes conditions, la méthyl-4 pyridine ne produit pas de formyl-4 pyridine, mais toujours de l'acide isonicotinique. Le rendement en acide augmente si la proportion d'anhydride sélénieux augmente également. L'éthyl-4 pyridine produit également de l'acide isonicotinique, mais les rendements sont inférieurs aux précédents.

La diméthyl-2.4 pyridine se transforme en acide pyridine-2.4 dicarboxylique en suivant les mêmes règles. Cependant le 1.α-pyridyl-2 propanol ne donne pas la cétone attendue, une partie de la molécule est détruite, l'autre partie reste inaltérée.

B. *Oxydation chromique.* — L'oxydation par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, dans la proportion indiquée par Beckmann donne des résultats différents. S'il s'agit de dérivés méthylés de la pyridine (méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine, diméthyl-2.4 pyridine), la réaction est violente, la molécule est profondément altérée, et souvent détruite. Si on veut atténuer la force de l'oxydant, soit en diluant l'acide

sulfurique, soit en le remplaçant par de l'acide acétique, on observe pas de réaction. Par contre dans les mêmes conditions, le 1.α-pyridyl propanol donne la cétone correspondante, mais toujours avec de faibles rendements.

(1) VENE, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945, p. 506.
(2) HENZ, *Ber. d. chem. Ges.*, 67, 1954, p. 752.
(3) DIETRICH et JESCHEL-BAUER, *Ber. d. chem. Ges.*, 89, 1956, p. 750.
(4) MATHES, SAUERMILCH, *Ber. d. chem. Ges.*, 88, 1955, p. 1276.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi des échangeurs de cations dans l'échange fonctionnel. Cas particulier des acétals.* Note de M. **PIERRE MASTAGLI** et Mlle **GERMAINE LAGRANGE**, présentée par M. Marcel Delépine.

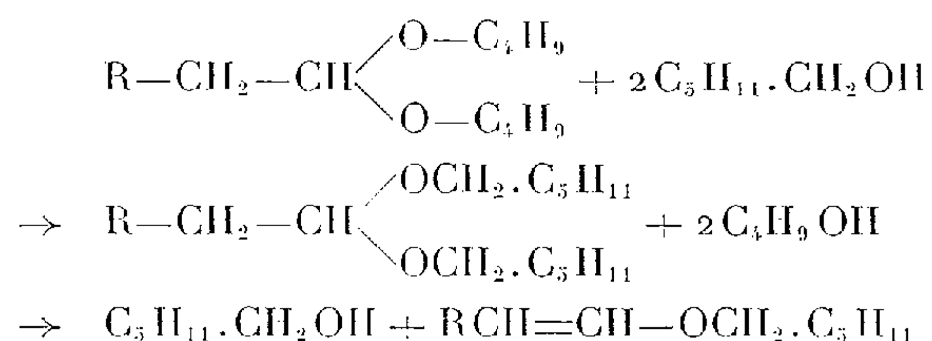
Dans le présent travail, nous montrons que les échangeurs de cations peuvent servir de catalyseurs à la réaction dite d'échange fonctionnel. Ils décomposent un œnanthacétal en œnanthol et alcool. Puis, ils condensent cet œnanthol sur un glycol ou un autre alcool de point d'ébullition plus élevé. Dans le cas d'un alcool, il y a désalcoolisation qui aboutit à l'éther-oxyde éthylénique attendu.

Dans les travaux précédents, nous avons montré que les échangeurs de cations catalysaient la formation (1), (2) ou l'hydrolyse des acétals (3).

D'autre part, l'un de nous a mis en évidence qu'en chauffant un mélange d'alcool et d'aldéhyde en présence d'échangeurs de cations, on obtenait la formation d'éther-oxyde éthylénique (4).

On pouvait se demander si, en faisant réagir un acétal sur un alcool, on pouvait espérer obtenir un échange entre l'alcool mis en jeu et l'acétal de départ.

En fait, dans le cas d'un alcool ordinaire, on n'obtient pas que l'acétal espéré, mais aussi l'éther-oxyde éthylénique qui en découle par perte de 1 mol d'alcool suivant les équations :



$$R{-}CH_2{-}CH\begin{cases}O{-}C_4H_9\\O{-}C_4H_9\end{cases} + 2\,C_5H_{11}.CH_2OH$$
$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH\begin{cases}OCH_2.C_5H_{11}\\OCH_2.C_5H_{11}\end{cases} + 2\,C_4H_9OH$$
$$\rightarrow C_5H_{11}.CH_2OH + RCH{=}CH{-}OCH_2.C_5H_{11}$$

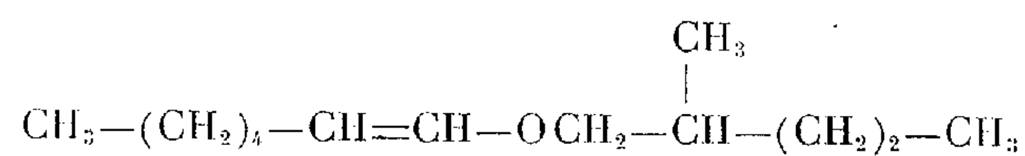
Il n'en est pas de même dans le cas des glycols où l'on n'observe pas la formation d'éther-oxyde, mais des dioxanes et dioxolanes prévus.

On chauffe à reflux pendant 4 h le mélange de 1 mol-g de dibutyl-œnanthacétal et de 2 mol-g d'alcool, en présence d'échangeurs de cations (10 % du poids des corps mis en présence). On filtre, on distille. Nous obtenons d'abord la presque totalité de l'alcool provenant de l'acétal,

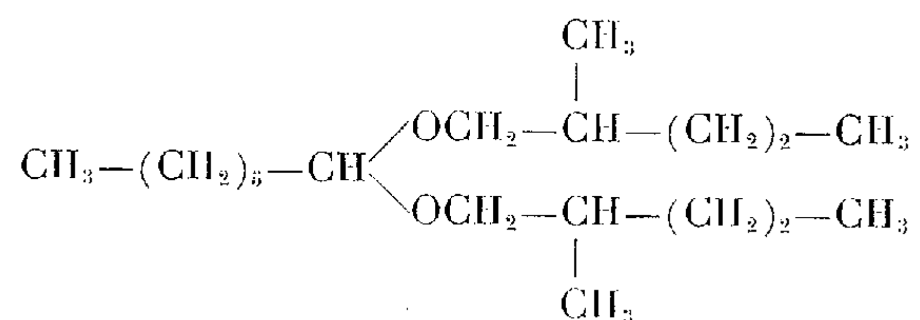
puis de l'œnanthol et une partie de l'alcool mis en œuvre, enfin un mélange de produits difficile à séparer par une première distillation. Nous avons alors redistillé cette dernière partie sur du sodium pour éliminer l'alcool libre en formant l'alcoolate. On a alors deux paliers bien nets : l'un correspond à l'éther-oxyde éthylénique, l'autre à l'œnanthacétal, tous deux formés par l'échange fonctionnel.

Résumé des résultats obtenus.

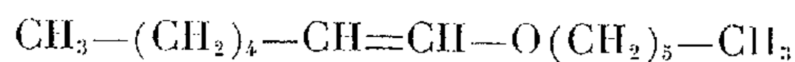
Méthyl-2 pentanol → heptène-6 oxyméthyl-2 pentane (Rdt 8,2 %) :



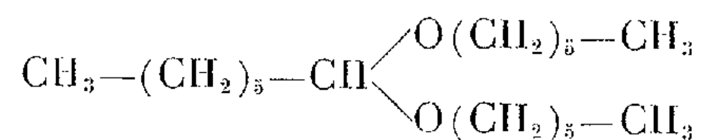
→ bis-(méthyl-2 pentyl) œnanthacéthal (Rdt 9,5 %) :



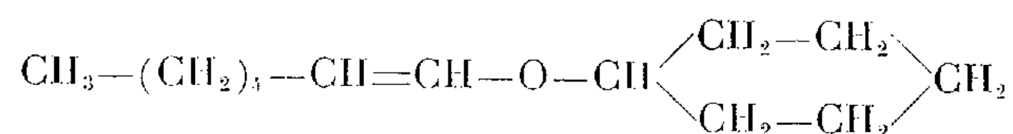
Hexanol : heptène-6 oxyhexane (Rdt 28 %) :



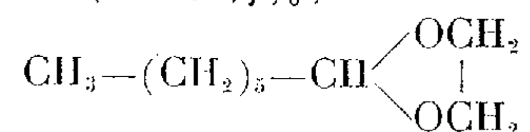
bihexylœnanthacétal (Rdt 11,3 %) :



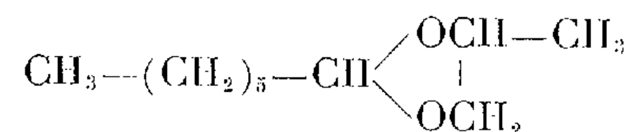
Cyclohexanol : heptène-6 oxycyclohexane (Rdt 22,7 %) :



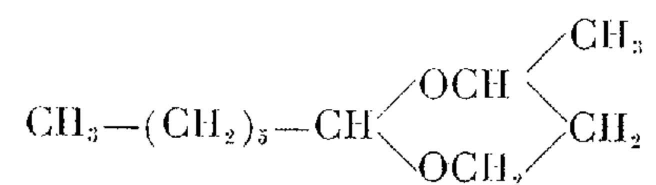
Éthylène-glycol : hexyl-2 dioxolane (Rdt 45,7 %) :



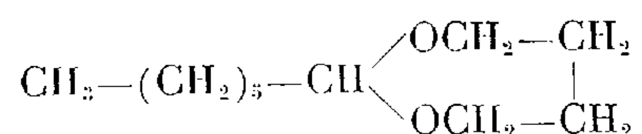
Propylène.glycol-1.2 : hexyl-2 méthyl-4 dioxolane (Rdt 60,7 %) :



Butanediol-1.3 : hexyl-2 méthyl-4 dioxane-1.3 (Rdt 56,2 %) :



Butanediol-1.4 : butylène acétal de l'œnanthaldéhyde (Rdt 26,8%) :



Les deux corps sont facilement identifiables : le premier absorbe le brôme, le second ne le fait pas.

Dans le cas des glycols, la séparation est beaucoup plus facile; il suffit, après avoir filtré, de laver à l'eau pour ôter l'excès de glycol. Nous avons constaté la formation du dioxolane ou du dioxane correspondant.

Conclusions. — 1. Dans tous les cas, on ne récupère ni dibutylœnanthacétal, ni heptène-6 oxybutane. Donc la différence dans les rendements en éther-oxyde éthylénique provient uniquement de la réactibilité de l'alcool sur l'œnanthol. Par exemple, le méthyl-2 pentanol fournit un rendement plus faible en dérivés éthyléniques que l'hexanol normal; ceci provient de sa ramification en α.

2. Dans le cas où l'on aboutit à des cycles dans le genre du dioxolane et du dioxane, il n'y a pas de déshydratation interne par les échangeurs.

3. Les rendements en dioxolanes et dioxanes sont très élevés. Il semble que dans tous les cas, la condensation d'un glycol sur l'œnanthol se fait plus facilement que la condensation d'un alcool sur l'œnanthol.

4. Dans le cas du cyclohexanol, on n'obtient que l'éther-oxyde éthylénique. L'œnanthacétal intermédiaire est sans doute très instable et perd quantitativement 1 mol d'alcool aussitôt formée.

5. Les échangeurs de cations participent donc à trois réactions :

— ils décomposent le dibutylœnanthacétal en ænanthol et alcool butylique;

— ils condensent l'œnanthol formé sur l'autre alcool ou le glycol;

— ils désalcoolisent les acétals pour donner l'éther-oxyde éthylénique correspondant.

(1) Lagrange, Mastagli et Zafiriadis, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 616.
(2) Mastagli, Zafiriadis et Lagrange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 187.
(3) Mastagli et Lagrange, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 207.
(4) Mastagli et Floc'h, *Bull. Soc. chim.*, 21, 1954, p. 51.

(*Institut Catholique de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement singulier du dicyano-9.10 anthracène vis-à-vis du chlorure de benzylmagnésium.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **Bernard Sillion**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Trois réactions ont lieu : une substitution par un benzyle d'une des deux fonctions nitriles du dicyano-9.10 anthracène, une addition 1.6 du magnésien, et enfin une alcoylation par le chlorure de benzyle, dont le mécanisme est démontré, conduisant au cyano-9 tribenzyl-9.10.10 dihydro-9.10 anthracène.

Lors d'une étude des propriétés du dicyano-9.10 anthracène, V, Ch. Dufraisse et J. Mathieu [1] ont montré, en particulier, que ce corps ne manifeste qu'une réactivité modérée vis-à-vis des organométalliques : deux magnésiens (CH_3MgI et C_6H_5MgBr) sont sans action, alors que le phényllithium réagit facilement en donnant une dicétimine.

Des tentatives de préparation de dicétones anthracéniques, à partir du même dinitrile V, nous ont conduits à des résultats inattendus : les corps obtenus ne sont pas des cétimines [2].

1. Le chlorure de benzylmagnésium, connu pour sa grande réactivité, réagit très facilement. Si l'on prend soin d'opérer avec un excès de réactif magnésien et *en l'absence de chlorure de benzyle* (en chauffant ce réactif avec un excès de magnésium), on obtient le cyano-9 dibenzyl-10.10 dihydro-9.10 anthracène, VII, $C_{29}H_{23}N$, F_{inst} 167-168°, incolore, non fluorescent. Une des deux fonctions nitriles du dinitrile initial a été éliminée sous forme d'acide cyanhydrique. Celui-ci, dont on perçoit l'odeur en fin d'opération, a été caractérisé par sa transformation en bleu de Prusse.

Le même composé dibenzylé, VII, est obtenu si l'on utilise comme matière première, en place du dinitrile V, le cyano-9 benzyl-10 anthracène, I *a* [3]. On peut donc considérer ce dernier comme un intermédiaire dans la première réaction, le magnésien provoquant tout d'abord le remplacement d'un cyano par un benzyle.

D'autres réactions d'échange se produisent avec le même dinitrile. Le remplacement par un hydroxyle, sous l'action des alcalis, était connu [1]. Le remplacement par un éthyle a lieu si l'on fait réagir le bromure d'éthylmagnésium à —20°; il se forme du cyano-9 éthyl-10 anthracène, I *b*. Ce dernier avait déjà été isolé dans la même réaction [1], mais sa nature n'avait pas été reconnue; il a été préparé depuis par un autre procédé [4].

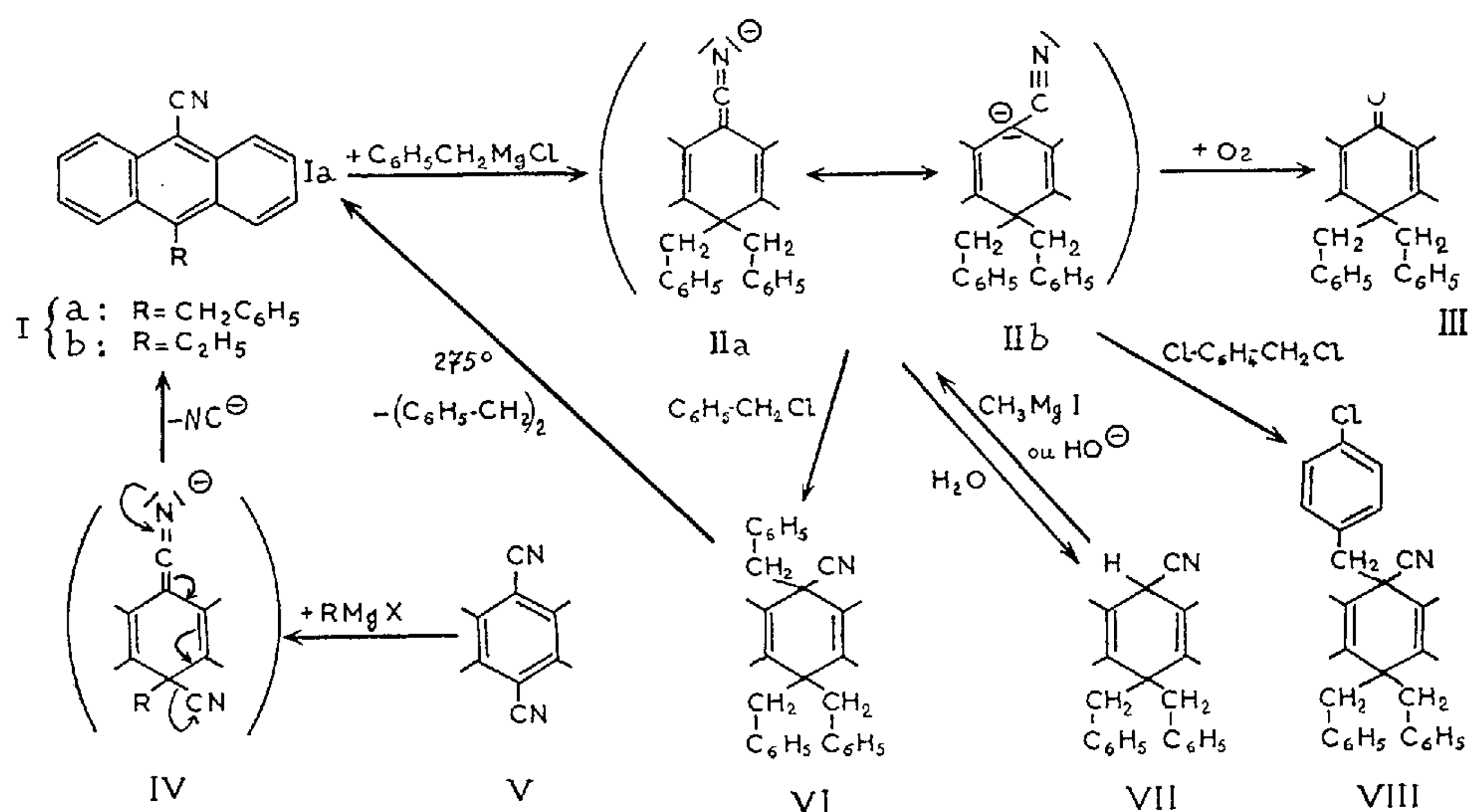
La formule du corps dibenzylé VII est en accord avec les propriétés suivantes. Il possède un atome d'hydrogène mobile (Zerevitinoff), celui qui est porté par le carbone 9, lié au cyano. Il se dissout dans les bases (triton B) avec coloration orangée. A l'air, ces solutions subissent une autoxydation rapide; on isole de la dibenzyl-10.10 anthrone, III [5], produite sans doute par décomposition d'un hydroperoxyde formé intermédiairement.

Des réactions analogues d'addition d'organomagnésiens ont déjà été observées avec le cyano-9 anthracène [6], [3], [7]. On peut les considérer comme des additions 1.6 sur le système nitrile-diène mésoanthracénique [3], donnant intermédiairement des complexes du type II (dérivé d'une cétène-imine, II *a*, ou carbanion mésomère, II *b*). Ces additions sont apparentées aux additions 1.4 qui se produisent avec certains nitriles α-éthyléniques (Kohler) [8].

Les réactions d'échange, mentionnées plus haut, d'une fonction nitrile

avec des alcoyles, peuvent aussi comporter des produits d'addition intermédiaires, de formule IV.

2. Le résultat est différent si l'on fait réagir, sur le dinitrile V ou sur le mononitrile I *a*, *un excès* de chlorure de benzylmagnésium *en présence de chlorure de benzyle.* Il suffit pour cela d'utiliser un réactif préparé dans les conditions habituelles (halogénure et métal en quantités équivalentes). Il se forme avec un rendement élevé (90 %) du cyano-9 tribenzyl-9.10.10 dihydro-9.10 anthracène, VI, $C_{36}H_{29}N$, F_{inst} 263-264°, incolore, peu soluble, dépourvu d'hydrogène mobile.



Par chauffage à 275°, ce corps tribenzylé se scinde en cyano-9 benzyl-10 anthracène, I *a*, et dibenzyle (diphényl-1.2 éthane) avec de bons rendements, ce qui confirme sa structure, VI. Il se prépare également à partir du corps dibenzylé VII, par action du chlorure de benzyle. On peut opérer sur le mélange réactionnel obtenu comme précédemment (en utilisant un réactif débarrassé de chlorure de benzyle). Mais on peut aussi opérer avec le produit de réaction de CH_3MgI (exempt de CH_3I) sur le corps dibenzylé VII, isolé préalablement; la fonction nitrile se retrouve inaltérée en fin d'opération.

L'emploi d'une autre halogénure, le chlorure de *p*-chlorobenzyle, permet d'aboutir au composé *p*-chlorobenzylé en 9, VIII, $C_{36}H_{28}NCl$, F_{inst} 279-280°. Ce corps résulte bien d'une réaction directe, et non d'une substitution, par un *p*-chlorobenzyle, d'un benzyle du corps tribenzylé VI, sous l'influence éventuelle du chlorure de magnésium présent dans le milieu. En effet, un essai de substitution, fait sur ce dernier, VI, en présence d'iodure de magnésium comme catalyseur, a été négatif.

Si l'on utilise de l'iodure d'éthyle, moins réactif que les deux halogé-

nures ci-dessus, on n'obtient pas de corps trialcoylé analogue aux deux précédents, VI et VIII.

Ces expériences nous conduisent à admettre que l'introduction, en 9, du troisième alcoyle, se produit par une réaction d'alcoylation sur le carbone voisin d'une fonction nitrile, réaction dont on connaît la facilité, même en présence de bases telles que les hydroxydes alcalins. Dans notre cas, l'intermédiaire serait un complexe magnésien du type II résultant, soit d'une addition 1.6 au nitrile I *a*, soit de l'action d'une « base » (CH_3MgI) sur le nitrile à hydrogène actif VII.

Cette réaction d'alcoylation est apparentée aux réactions des organomagnésiens simples RMgX avec les halogénures d'alcoyles R'X, réactions particulièrement aisées si ces derniers sont des halogénures allyliques ou benzyliques.

Il ne semble pas que des alcoylations de ce genre aient été observées à l'occasion des études des réactions d'addition, 1.4 ou 1.6, d'organomagnésiens à des nitriles (ou cétones) insaturés.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) CH. DUFRAISSE et J. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 14, 1947, p. 302.

(2) G. RIO, *Ann. Chim.*, [12], 9, 1954, p. 202.

(3) R. LALANDE et R. CALAS, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1895; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1545.

(4) R. LALANDE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1798; *Thèse*, Bordeaux, 1955.

(5) F. HALLGARTEN, *Berichte*, 21, 1888, p. 2508.

(6) M. MARTYNOFF, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 787; *ibid.*, 247, 1958, p. 220; *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 164.

(7) R. LALANDE et R. CALAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 283; *ibid.*, 1958, p. 1063.

(8) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard reactions of nonmetallic substances*, Prentice-Hall, New-York, 1954, p. 782.

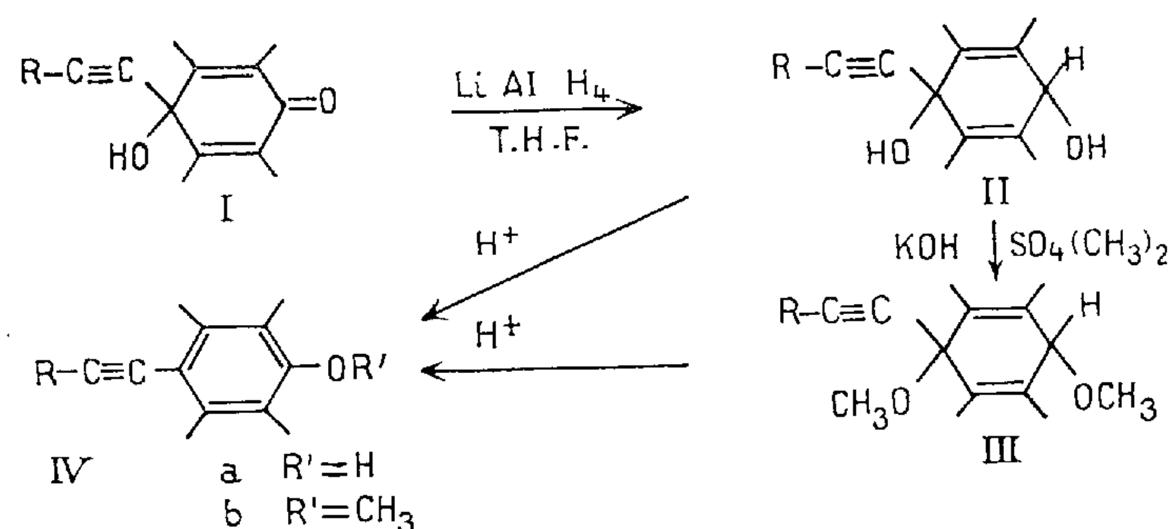
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des éthynyl-9 hydroxy-10 anthrones; préparation des méthoxyanthracènes polyacétyléniques correspondants.* Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les éthynyl-9 hydroxy-9 anthrones peuvent être réduites en diquinols secondaires-tertiaires correspondants par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Le monoquinol acétylénique vrai peut être condensé avec les bromo-1 acétyléniques; les diquinols mono- et polyacétyléniques qui en résultent et leurs éthers méthyliques conduisent aux hydroxy-9 ou aux méthoxy-9 anthracènes polyacétyléniques.

Poursuivant notre étude sur les monoquinols anthracéniques mono- et polyacétyléniques, il nous a paru intéressant d'étudier leur réduction en

diquinols secondaires-tertiaires et leur transformation en hydroxy ou méthoxy arènes mono-et polyacétyléniques.

Les monoquinols dihydroanthracéniques I ([1]), ([2]) peuvent être réduits en diquinols II au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium vers — 30° en solution tétrahydrofurannique avec de bons rendements.



Les diquinols II sont susceptibles d'être transformés en diéthers méthyliques III par le sulfate de méthyle en présence de potasse pulvérisée ([1]) en solution éthérée ou tétrahydrofurannique à une température inférieure à 20°. Ces diquinols II et leurs éthers méthyliques sont très instables en milieu acide qui provoque suivant le cas une déshydratation ou une élimination de méthanol. Il se forme des hydroxy-9 anthracènes IV *a* ou leurs éthers méthyliques IV *b*. Cette aromatisation qui peut être effectuée sous l'influence d'une trace d'acide, se produit également avec une grande facilité par chromatographie sur alumine basique.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

R.	Diquinols II. Rdt (%).	F (°C).	Diéthers des diquinols III. Rdt (%).	F (°C).	Méthoxy-9 éthynyl-10 anthracènes IV. Agent déshydratant.	Rdt (%).	F (°C).
H—............	85	165	Non crist.		Alumine CBTO	86 (**)	124
C_6H_5—..........	64	137	90	90	HCl	91	143
$(CH_3)_2N—CH_2$—..	63 (*)	200	–	–	–	–	–

(*) On isole également un produit F 130° (Rdt 31 %) qui pourrait être le second diastéréoisomère possible.

(**) A partir du diéther brut.

Le diquinol V *a* et son éther méthylique V *b* peuvent subir une condensation avec les bromo-1 acétyléniques, conduisant aux composés polyacétyléniques VI *a* et VI *b* ([3]), ([4]).

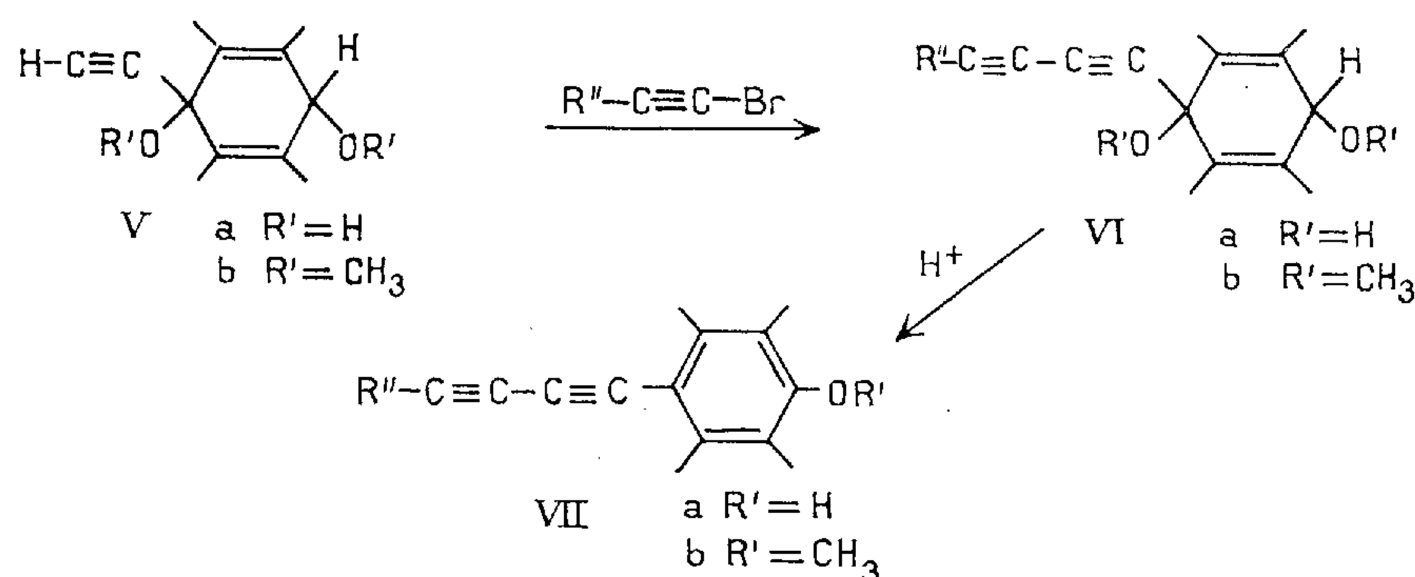
Dans les mêmes conditions que celles indiquées précédemment, les composés VI *a* et VI *b* peuvent être transformés en hydroxy ou méthoxy-9 anthracènes substitués en 10 par une chaîne polyacétylénique VII *a* et VII *b*.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

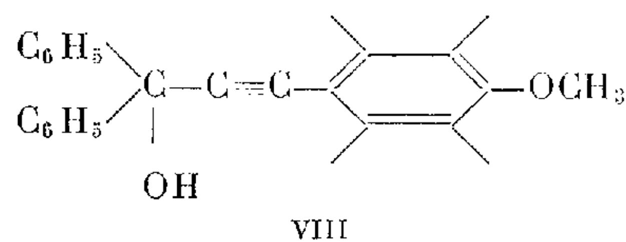
		Diethers des diquinols VI *e*.		Méthoxy-9 éthynyl-10 anthracènes VII *b*.		
R″.	R′.	Rdt (%).	F (°C).	Agent déshydratant.	Rdt (%).	F (°C).
C_6H_5—..........	H—	95	146	–	–	–
C_6H_5—..........	CH_3—	90	(*)	Alumine CBTO	90 (**)	132
$(C_6H_5)_2C(OH)$—.	CH_3—	Non crist. (*)		HCl	94 (**)	194 déc.

(*) Composés impurs, aromatisation partielle.
(**) Opération sur le diéther brut.

Les hydroxy-9 anthracènes IV*a* et VII*a* très instables n'ont pu être isolés à l'état cristallisé et se résinifient en solution concentrée; les méthoxy-9 anthracènes IV*b* et VII*b* sont par contre stables. Tous ces composés sont des produits jaunes doués de fluorescence variant du vert jaune au vert.



Le méthoxy-9 éthynyl-10 anthracène a pu être condensé facilement sur la benzophénone (tétrahydrofuranne, potasse, 15 mn à température ambiante) il en résulte l'alcool VIII (jaune fluorescent, Rdt 98 %, F 165°C)



(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2383.
(2) G. Rio, *Ann. Chim.*, **9**, 1954, p. 182.
(3) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, **11**, 1957, p. 821.
(4) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 116.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dihydro*-1.4 *et dihydro*-1.2 *anthracènes.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On apporte la confirmation des structures précédemment admises pour le dihydro-1.4 et le dihydro-1.2 anthracène et l'on indique deux méthodes d'isomérisation qui permettent de passer du premier au second. On décrit les hydrocarbures dihydrogénés correspondants dans les séries du diméthyl-9.10 et du diphényl-9.10 anthracène.

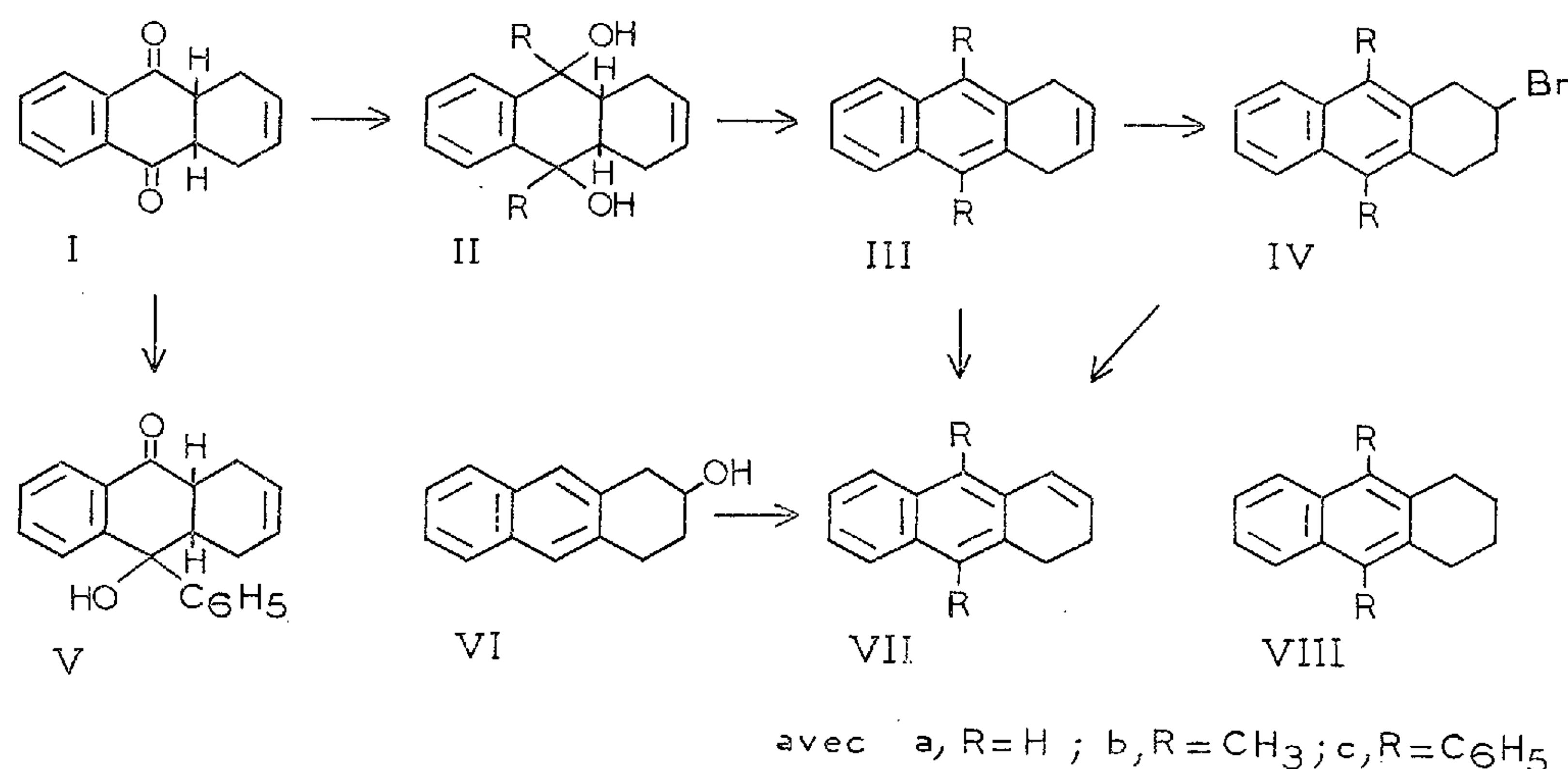
Divers hydrocarbures dihydro-1.4 anthracéniques ont été préparés par J. Jadot et J. Roussel [1] à partir de la tétrahydro-1.4.9*a*.9*b* anthraquinone, I, produit de condensation diénique du butadiène-1.3 sur l'α-naphtoquinone. En particulier, en réduisant I à l'isopropylate d'aluminium puis en déshydratant le diol résultant II*a*, sans l'isoler, ces auteurs ont obtenu un hydrocarbure F 151° auquel ils ont attribué la constitution d'un dihydro-1.4 anthracène, III*a*. S'ils se sont attachés à montrer que leur produit était différent du dihydro-9.10 anthracène, F 108°, ils n'ont fait, par contre, aucune mention de l'existence d'un composé décrit comme étant le dihydro-1.2 anthracène, VII*a*, formé par déshydratation du tétrahydro-1.2.3.4 anthrol-2, VI, et fondant à 150° [2] ou 147-148° [3]. La proximité des points de fusion des deux isomères laissait planer un doute sur la nature de l'hydrocarbure de Jadot et Roussel d'autant plus que leur méthode de déshydratation (traitement par HBr + HI) n'excluait pas la possibilité d'une isomération et que la position indiquée pour le premier maximum d'absorption ultraviolette [$\lambda_{max(\text{éthanol})} = 252$ mμ] paraissait plus compatible avec la structure dihydro-1.2 qu'avec la structure dihydro-1.4 [vinyl-2 naphtalène, premier $\lambda_{max(\text{éthanol } 95\%)} = 244$ mμ [4]]. Les dérivés décrits pour les deux isomères étant par ailleurs de natures différentes, aucune conclusion n'était possible *a priori*.

En répétant, tout d'abord, la déshydratation sur KOH, selon [3], du tétrahydro-1.2.3.4 anthrol-2, VI, nous avons obtenu un hydrocarbure F_{inst} 148-149° (acétate d'éthyle) dont le spectre ultraviolet s'accordait tout à fait avec la structure d'un dihydro-1.2 anthracène, VII*a*, qui avait été admise pour lui [λ_{max} en mμ $(\log \varepsilon)_{(\text{éthanol } 95\%)}$: 243 (4,70), 252 (4,61), 261 (4,41), 279 (4,10), 288 (4,20), 300 (4,14)].

D'autre part, la réduction de I par $LiAlH_4$ nous a ensuite permis d'isoler, à l'état cristallisé, un diol II *a*, $C_{14}H_{16}O_2$, F_{inst} 248-249°; diacétate, $C_{18}H_{20}O_4$, F_{inst} 135-136°. En déshydratant ce diol dans des conditions diverses : par HBr + HI au reflux du méthanol, par BF_3 dans l'éther à froid, etc., et en particulier, par $POCl_3$ + pyridine à 0° pour prévenir une isomérisation éventuelle, nous obtenions toujours un même hydrocarbure, F_{inst} 149-150°, très probablement celui qu'avaient décrit Jadot et Roussel car il donnait avec la

trinitro-2.4.7 fluorénone un composé d'addition fondant à la température indiquée ([1]).

En mélangeant les hydrocarbures préparés par les deux méthodes on n'observait aucune dépression du point de fusion, toutefois l'addition du brome conduisait à deux dérivés différents : l'hydrocarbure formé par déshydratation de VI donnait le dérivé dibromé F_{inst} 101-102° précédemment signalé ([2]) tandis que celui qui provenait de II*a* fournissait un dérivé dibromé nouveau, $C_{14}H_{12}Br_2$, F_{inst} 143-144°. Bien que deux dérivés dibromés isomères, *cis* et *trans*, puissent correspondre à chacun des hydrocarbures III*a* et VII*a*, l'obtention ici de dérivés différents par bromuration dans des conditions rigoureusement identiques, constituait, sinon une preuve absolue, du moins une forte présomption de la non-identité des hydrocarbures de départ.



Par ailleurs, lorsqu'on chauffait l'hydrocarbure provenant de II*a* dans les solvants, il apparaissait des traces notables d'anthracène et ceci justifiait l'anomalie spectrale relevée; le $\lambda_{max} = 252$ mμ indiqué ([1]) étant le maximum d'absorption très intense de l'anthracène. En prenant le spectre ultraviolet de l'hydrocarbure non recristallisé, on trouvait λ_{max} en mμ$(\log \varepsilon)_{(\text{éthanol } 95\%)}$: 224(4,78), 275(3,64), 284(3,64), 310(2,79), 324(2,73), et la présence du premier maximum à 224 mμ, très voisin de ceux du naphtalène [$\lambda_{max(\text{éthanol } 95\%)} = 220$ mμ ([5])] et du tétrahydro-1.2.3.4 anthracène [$\lambda_{max(\text{éthanol } 95\%)} = 228$ mμ] établissait pour cet hydrocarbure la structure dihydro-1.4, III*a*.

Les structures des deux hydrocarbures se trouvant confirmées, nous nous sommes alors préoccupés des possibilités d'isomérisation du dihydro-1.4, III*a*, en dihydro-1.2 anthracène, VII*a*. Parallèlement à ce qui est observé avec les dihydronaphtalènes ([6]), cette isomérisation peut être réalisée directement en soumettant III*a* à un long chauffage au reflux dans une solution d'isoamylate de sodium dans l'alcool isoamylique. On peut encore opérer d'une manière

indirecte en passant par le dérivé monobromé IV*a*, $C_{14}H_{13}Br$, F_{inst} 121-122° qu'on obtient par dissolution de III*a* dans une solution concentrée et chaude de HBr dans l'acide acétique. Ce dérivé donne le dihydro-1.2 anthracène, VII*a*, par quelques minutes de reflux dans la potasse méthylique.

Les réactions précédentes ont été ensuite appliquées à la préparation de nouveaux hydrocarbures dérivant du dihydro-1.4 et du dihydro-1.2 anthracène.

Ainsi, la condensation de CH_3MgI sur I fournit un diol II*b*, $C_{16}H_{20}O_2$, F_{inst} 123-123°,5, qui, soumis à l'action des divers déshydratants utilisés précédemment, conduit au diméthyl-9.10 dihydro-1.4 anthracène, III*b*, $C_{16}H_{16}$, F_{inst} 175-176°; dérivé dibromé, $C_{16}H_{16}Br_2$, F_{inst} 145° puis 151-153°. Par traitement à l'isoamylate de sodium ou par l'intermédiaire du dérivé monobromé IV*b*, $C_{16}H_{17}Br$, F_{inst} 96-97°, on passe au diméthyl-9.10 dihydro-1.2 anthracène, VII*b*, $C_{16}H_{16}$, F_{inst} 97°; dérivé dibromé, $C_{16}H_{16}Br_2$, F_{inst} 154-155°. L'hydrogénation catalytique de chacun des deux hydrocarbures III*b* et VII*b*, en présence de nickel Raney (p. et t. ordinaires) donne le diméthyl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène, VIII*b*, $C_{16}H_{18}$, F_{inst} 110-110°,5 (7).

Lorsqu'on traite I par C_6H_5MgBr en excès, on recueille un composé dont l'analyse s'accorde avec la formule d'un monoquinol V, $C_{20}H_{18}O_2$, F_{inst} 239-240°; par contre lorsqu'on utilise C_6H_5Li en excès, on obtient bien le diol attendu, II*c*, $C_{26}H_{24}O_2$, F_{inst} 205-206°. Ce dernier se déshydrate en diphényl-9.10 dihydro-1.4 anthracène, III*c*, $C_{26}H_{20}$, F_{inst} 259-260°; dérivé dibromé, $C_{26}H_{20}Br_2$, F_{inst} 214-215°; dérivé monobromé IV*c*, $C_{26}H_{21}Br$, F_{inst} 184-185°. L'isomérisation par les deux méthodes décrites ci-dessus transforme III*c* en diphényl-9.10 dihydro-1.2 anthracène, VII*c*, $C_{26}H_{20}$, F_{inst} 230-231°; dérivé dibromé, $C_{26}H_{20}Br_2$, F_{inst} 185-186°; et l'hydrogénation catalytique de chacun des deux isomères aboutit au diphényl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène, VIII*c*, $C_{26}H_{22}$, F_{inst} 249-249°,5.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) J. Jadot et J. Roussel, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 23, 1954, p. 69; *Chem. Abstr.* 49, 1955, p. 8897.

(2) J. von Braun et O. Bayer, *Ann. Chem.*, 472, 1929, p. 107.

(3) J. W. Cook, J. D. Loudon et W. F. Williamson, *J. Chem. Soc. London*, 1950, p. 913.

(4) R. A. Friedel, et M. Orchin, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, J. Wiley and Sons, New-York, 1951, figure 229.

(5) *Ibid.*, figure 195.

(6) M. Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 27, 1920, p. 787.

(7) Obtenu ultérieurement par Y. Lepage, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 954.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles*, 10, *rue Vauquelin*, *Paris* V^e^).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline de la forme hexagonale de* $CaAl_2Si_2O_8$. Note de M. **Yoshio Takéuchi** et Mme **Gabrielle Donnay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Couches doubles de tétraèdres $(Al_{1/2}Si_{1/2})O_4$ opposés par le sommet, entre lesquelles le calcium se loge dans des niches octaédriques ou prismatiques selon que l'empilement est ordonné ou fautif. La symétrie ditrigonale de la couche s'écarte fort de la schématisation hexagonale qu'on observe dans $BaAl_2Si_2O_8$ de haute température.

La structure, résolue par séries de Fourier à deux dimensions, se situe dans le groupe spatial $P\,6_3/mcm$. Dans la maille hexagonale (1) ($a = 5,10 \pm 0,01$; $c = 14,72 \pm 0,01$ Å), on trouve les atomes aux positions suivantes : 2 Ca en *b* (0, 0, 0), 8 (Si, Al) en *h* (1/3, 2/3, $0,137_5$), 4 O_I en *c* (1/3, 2/3, 1/4) et 12 O_{II} en *k* (0,370, 0, 0,100). Le silicium et l'aluminium sont en parfait désordre. La structure se compose de couches doubles de tétraèdres, de composition $Al_2Si_2O_8$, entre lesquelles se logent les cations calcium. Elles sont semblables à celles que l'un de nous (Takéuchi) a observées dans la structure de la forme de haute température de $BaAl_2Si_2O_8$, mais déformées de telle façon que leur symétrie passe de hexagonale à trigonale, tandis que les niches cationiques se rapetissent. La comparaison de ces deux structures met en évidence le manque de rigidité des couches anioniques. Les clichés de Weissenberg montrent des traînées diffuses qui témoignent de fautes dans l'empilement des couches : dans la structure fautive, la coordinence du calcium prend la configuration d'un prisme trigonal, alors qu'elle est octaédrique dans la structure ordonnée. Dans chaque cas, la distance Ca — O est de $2,39 \pm 0,02$ Å. Autres distances : (Si, Al) — $O_I = 1,66 \pm 0,02$ Å ; (Si, Al) — $O_{II} = 1,71 \pm 0,03$ Å ; O_I—$O_{II} = 2,74 \pm 0,02$ Å ; O_{II}—$O_{II} = 2,80 \pm 0,03$ Å. L'angle (Si, Al)—O_I—(Si, Al) est égal à 180°. Des 151 réflexions permises non équivalentes que contient la sphère CuKα, 49 sont d'intensité nulle (extinctions dues à la structure) ; pour ces 151 réflexions, $R = 0,138$.

(1) G. Donnay, *Acta Crystallographica*, 5, 1952, p. 153.

Institut Minéralogique, Université de Tokyo, Hongo, Tokyo (Japon) et Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington (États-Unis).

GÉOLOGIE. — *Tectonique de la partie orientale de la zone de Lucarnis-Naudet (Montagne Noire).* Note de MM. **Emmanuel Bouyx** et **Michel Colchen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On peut distinguer avec B. Gèze (1), dans le matériel cambro-ordovicien des monts de Pardailhan (versant Sud-oriental de la Montagne Noire),

trois grandes unités tectoniques qui sont, du Nord au Sud, les plis de Ferrals-Malviès, de Lucarnis-Naudet et de Camplong-Poussarou.

La présente Note, appuyée sur des levés inédits à l'échelle du 1/15 000e, a pour objet de préciser la structure d'une partie du pli de Lucarnis-Naudet et de sa bordure méridionale, complétant ainsi les publications récentes de B. Gèze [1] et de G. Denizot [2]. La région étudiée ici se situe entre la transversale de Riols et celle du col de la Baroulotte, de part et d'autre du grand décrochement de Campels déjà signalé par B. Gèze [1].

1. *Partie orientale du pli de Lucarnis-Naudet.* — Nos observations confirment, en les précisant, celles de G. Denizot et permettent de considérer ce pli comme un anticlinal enraciné et non pas, ainsi que le pense B. Gèze, comme un « faux synclinal » appartenant au flanc inverse d'une « nappe de Pardailhan ». Le dispositif anticlinal montre d'ailleurs de rapides variations latérales [3] et peut même disparaître pour faire place à une structure simple, non plissée, où les différents termes de la série apparaissent en *superposition normale.*

C'est ainsi qu'immédiatement à l'Est et à l'Ouest du décrochement de Campels, le pli s'est complètement estompé, de sorte que la série schisto-carbonatée du Cambrien inférieur (C 2 de B. Gèze), qui en constitue ailleurs le noyau, est ici à peine ondulée et plonge avec un pendage de 20 à 30° *sous* la série schisto-gréseuse du Cambrien moyen et supérieur.

C'est à partir de cette zone calme, où la disposition est incontestablement normale, que l'on voit se dessiner, aussi bien vers l'Est que vers l'Ouest, dans la série schisto-carbonatée, un pli anticlinal qui se déverse rapidement vers le Sud. Vers l'Est, à la hauteur de la Salle, il a déjà évolué en un pli couché dont la charnière est parfaitement dessinée dans les dolomies sombres de base, tandis que les alternances schisto-dolomitiques du flanc sud ont à peu près complètement disparu par étirement. Plus à l'Est encore, par suite d'un abaissement d'axe, le noyau dolomitique du pli cesse d'être visible et l'on voit apparaître, depuis la transversale de Col Fumat jusque vers l'extrémité orientale du Val d'Enfer, le flanc normal, disparu plus à l'Ouest par érosion et poussé ici sur le flanc inverse suivant une surface de cisaillement subhorizontale. Des faits comparables s'observent à l'Ouest du décrochement de Campels, mais l'anticlinal qui, à l'Ouest de Bézis, s'était déversé, puis couché vers le Sud, évolue, encore plus à l'Ouest, en une simple flexure plus ou moins faillée.

2. *Structure de la bande schisto-gréseuse au Sud du pli de Lucarnis-Naudet.* — Cette bande, qui sépare le pli de Lucarnis-Naudet du pli de Camplong-Poussarou, est constituée par les schistes du Cambrien moyen (C 3) et par les grès de Barroubio (C 4) et les alternances gréso-schisteuses (S 1-C 4 et S 1) du Cambrien supérieur et de l'Ordovicien inférieur. Elle présente elle-même un certain nombre de replis importants dont le style, comme celui de l'anticlinal de Lucarnis-Naudet, montre de rapides changements latéraux se traduisant ici, non seulement par des modifications de la forme des accidents, mais aussi par des variations du sens de leur déversement.

Le plus important de ces replis, qui traverse le bois des Albières (à 2,5 km environ au

Sud de la Salle), se présente là comme un *anticlinal normal et symétrique* dont le cœur est constitué par le grès de Barroubio (C 4) et les flancs par les alternances schisto-gréseuses (S 1-C 4), avec des pendages de 30 à 50°. Vers l'Est, le pli ne tarde pas à se déverser vers le Sud. Vers l'Ouest, par contre, et jusqu'au décrochement de Campels, il montre un fort déversement vers le Nord avec, parfois, une rupture à la charnière qui amène le flanc sud à chevaucher le flanc nord sous la forme d'une lame extrusive. A l'Ouest du décrochement de Campels règne seul le déversement au Nord, toujours compliqué d'extrusions des grès de Barroubio au sein de la série gréso-schisteuse.

Une telle variation de la forme et du sens de déversement d'un seul et même pli se retrouve en des endroits variés de la région étudiée. Si l'on considère, par exemple, la bande située entre l'anticlinal de Lucarnis-Naudet et celui du bois des Albières, celle-ci se présente, suivant la transversale de La Salle, comme une voûte anticlinale à grand rayon de courbure, à peine affectée de quelques ondulations mineures. Le pli reste tel vers l'Ouest, au Nord du ruisseau de la Mausse et, vers l'Est, jusqu'à environ 1 km de la Salle. Plus à l'Est, au ruisseau des Escagnès, l'anticlinal se pince brusquement et se couche vers le Nord.

Plus à l'Est encore, il se déverse vers le Sud. A l'Ouest du décrochement de Campels, les petits replis qui accidentaient la voûte anticlinale à hauteur de la Salle s'accentuent, se brisent le plus souvent, favorisant ainsi l'extrusion de lames de grès de Barroubio, déversées vers le Nord, au milieu du S 1-C 4.

Il est à noter que ces déversements variables des accidents peuvent se traduire sur une même coupe (par exemple, celle qui passe au ruisseau des Escagnès) par la juxtaposition d'un synclinal « en blague à tabac » et d'un anticlinal « en éventail » qu'une étude sommaire et trop locale pourrait faire confondre respectivement avec une « fenêtre tectonique » et un « faux synclinal », conduisant ainsi à renverser complètement une série que l'étude détaillée de l'ensemble de la région oblige, au contraire, à considérer comme normale.

(1) *Mém. Soc. géol. Fr.*, 29, n° 62, 1949.
(2) *Naturalia Monspeliensia*, Mém. n° 4, 1956.
(3) Phénomène déjà signalé à l'Ouest de Coulouma, au Sud de l'unité de Camplong-Poussarou. P. Hupé, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3481.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Rôle de l'écoulement subsuperficiel dans l'alimentation de certains cours d'eau.* Note de MM. **Michel Rochefort** et **Jean Tricart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les hydrologues confondent habituellement avec le ruissellement proprement dit un écoulement souterrain à faible profondeur, s'effectuant dans la masse des sols ou à la base. En fait, cet *écoulement subsuperficiel* est bien différent du ruissellement, tant au point de vue hydrologique qu'au point de vue géomorphologique.

En hydrologie on attribue au ruissellement les pointes de débit immédiatement consécutives à une averse, ou à une période pluvieuse. On est

ainsi amené à lui prêter un rôle important dans des régions humides à couverture végétale dense, comme les forêts intertropicales ou tempérées océaniques. Les courbes de débit des cours d'eau de ces régions montrent effectivement souvent des pointes plus ou moins accusées qui se produisent de 10 à 50 h après le début de l'averse sur les petits cours d'eau. Or, des observations effectuées pendant ces averses ne montrent aucun ruissellement effectif à la surface du sol. Il y a donc contradiction entre les faits géomorphologiques et l'interprétation traditionnelle des données hydrologiques.

C'est que les modes d'alimentation des cours d'eau dans les régions à dense couverture végétale sont plus variés que ce qu'admet l'opposition traditionnelle entre le ruissellement et les apports phréatiques. Lors des averses, une grande partie de l'eau qui s'infiltre dans le sol n'alimente pas la nappe phréatique, car elle se trouve partiellement arrêtée en profondeur par des horizons moins perméables qu'elle suit le long des pentes. Elle réapparaît ensuite au pied des versants, sur des replats ou au contact de deux types de sols différents (généralement commandés par la lithologie) sous la forme de suintements diffus qui commencent de couler quelques heures après le début d'une averse suffisamment intense ou tombant après une période pluvieuse. Ils peuvent fonctionner jusqu'à plusieurs jours consécutifs et tarissent ensuite. Leur abondance et leur régime dépendent naturellement de l'occurence des averses, mais aussi, pour une part très importante, des propriétés mécaniques des sols. Par exemple, en milieu tempéré, sur des granites et des gneiss, seule une faible part de l'eau infiltrée poursuit son chemin en profondeur en utilisant diaclases et joints. La majeure partie suit le contact entre le sol, plus poreux, et la roche saine, à 0,5-2 m de profondeur. Des phénomènes analogues s'observent dans les argiles et les marnes, aussi bien, cette fois, sous climat tempéré qu'intertropical. En effet, dans le sol proprement dit, les agrégats donnent une porosité, et, partant, une perméabilité bien supérieure à celle de la roche saine. Mais c'est dans les latosols de la zone intertropicale humide que le phénomène revêt la plus grande ampleur. On peut y distinguer une circulation profonde, à 100-120 m en dessus de la surface du sol, qui emprunte les diaclases élargies par l'altération chimique de la partie supérieure des roches cristallines. Comme l'ont montré V. Leinz et A. M. Vieira de Castello ([1]), elle constitue l'une des principales ressources hydrogéologiques de la ville de Sao-Paulo (Brésil). Son rôle dans l'alimentation des cours d'eau est exactement comparable à celui des nappes phréatiques ordinaires : cette eau est stockée à l'abri de l'évaporation et de l'absorption par les racines. C'est ce qui explique que les étiages des rivières intertropicales coulant dans des bassins à latosols profonds, comme le Paraiba do Sul (Brésil), soient plus soutenus que ceux de rivières subtropicales situées apparemment dans des conditions climatiques plus favorables, comme le Rio Taquari (Rio Grande do Sul, Brésil). En fin de compte, ces étiages soutenus donnent un coefficient d'écoulement supérieur au Paraiba, malgré une pluviosité moyenne plus faible et l'existence d'une saison sèche accusée d'hiver qui n'affecte pas le Rio Taquari.

Mais il s'ajoute à cette circulation profonde une circulation subsuperficielle qui s'effectue au contact des roches cristallines pourries, à texture conservée, et du sol proprement dit, argilo-sableux, qui les surmonte. Cet horizon de discontinuité se trouve dans le bassin du Paraiba et aux environs de Rio de Janeiro et de Salvador, à une profondeur de 5 à 20 m. Cette profondeur croît généralement vers le bas des versants, du fait de l'accumulation du matériel brassé par le colluvionnement et la reptation. L'épaisseur du sol proprement dit permet la constitution de réserves d'eau souterraines à faible profondeur relativement

importantes. Lors d'une averse ne se produisant pas après une période sèche trop accusée, l'eau qui s'infiltre alimente en grande partie cet écoulement subsuperficiel qui réapparaît sous la forme de suintements diffus au pied des versants. Des quantités d'eau assez importantes peuvent être stockées ainsi, pendant quelques jours, voire même deux semaines. La pointe de débit correspondant à l'averse se trouve atténuée, parfois même remplacée par un simple ressaut dissymétrique dans la courbe des débits. Lorsque l'averse est terminée, les suintements évacuent lentement l'eau infiltrée jusqu'à épuisement de ce stock subsuperficiel. Le débit d'étiage est alors fourni uniquement par les eaux profondes. Après une période sèche accusée, il faut que le stock subsuperficiel se reconstitue pour que les suintements de pied de versant reprennent. Une averse considérable peut ainsi être entièrement absorbée par ce mécanisme. C'est ce qui explique que les premières averses d'hivernage, même violentes (comme celles de septembre dans le Paraiba), n'apparaissent pas dans la courbe des débits. Lorsque le sol est suffisamment épais et poreux, il peut absorber de très fortes pluies sans que se produise de ruissellement véritable. Par contre, un abondant suintement de pied de versant se produit avec une faible latence, ce qui donne une pointe de débit accusée que les hydrologues prennent pour le résultat du ruissellement, bien qu'en fait l'écoulement à l'air libre sur les versants ait été des plus réduits, voire complètement nul. Un tel mécanisme peut se produire également dans la zone tempérée en dehors des périodes de gel. Nous l'avons observé dans les Vosges, sur la Bruche et la Fecht au cours de la grande crue de janvier 1955. Près de Munster, des pentes de 20-25° sur gneiss n'ont montré aucune trace de ruissellement, dans des vignes. Mais le pied du versant était jalonné par toute une série de sourcins dont certains ont provoqué la formation de petites niches de décollement (²).

Il importe donc de distinguer soigneusement le ruissellement vrai, à l'air libre, et l'écoulement subsuperficiel, légèrement retardé par rapport à lui, constitué par le refus de l'absorption phréatique, sensiblement moins brutal. Cette distinction aide à expliquer la dissymétrie des pointes de crues des cours d'eau : l'allure concave, voire même la brisure de la courbe qui caractérise la décrue, lui est due en grande partie. Cette infiltration et ce cheminement à faible profondeur permettent le lessivage des horizons supérieurs du sol et l'évacuation vers les cours d'eau des produits en résultant. On s'explique ainsi que l'horizon B ne contient que très rarement la totalité des éléments dissous dans l'horizon A sus-jacent. C'est par l'intermédiaire de ce processus qu'il est possible de se représenter le mécanisme désigné par les pédologues sous le nom, fort discutable de « lessivage oblique ». Le ruissellement décape le sol et y incise des ravines qui assurent progressivement un drainage de plus en plus complet et rapide des eaux qui tombent à sa surface. Au contraire, l'écoulement subsuperficiel sature, lorsqu'il est assez abondant, les surfaces de discontinuité entre le sol et la roche-mère ou les divers horizons des sols épais. Certaines argiles ou limons, le long de ces surfaces, peuvent alors franchir la limite de liquidité et solifluer. Lorsque le processus est moins violent, il provoque une reptation. Ces diverses formes de solifluxion fonctionnent, parfois de manière catastrophique, lors des crues, comme ce fut le cas dans le Paraiba en 1948. Elles attestent que l'eau des averses n'a pas ruisselé, mais s'est infiltrée : solifluxion et ruissellement sont des phénomènes

antinomiques. Le premier exige une infiltration à travers le sol, le second un écoulement à sa surface.

(1) V. Leinz et A. M. Vieira de Carvalho, *Bol. Fac. Fil. Univ. S. Paulo*, n° 205, 1957, 61 pages, 3 cartes hors texte.

(2) Pour plus de détails, *voir* A. Buirel et S. Dontenwill, Étude de Géomorphologie dynamique sur les rivières vosgiennes, Fecht et Bruche, *Bull. Section Géogr. Comité Trav. Hist. et Sc.*, 69, 1956, p. 135-184.

(Institut de Géographie de l'Université de Strasbourg.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *La circulation zonale dans la stratosphère; répercussion sur le problème de l'ozone atmosphérique.* Note de Mme **Arlette Vassy** et M. **Étienne Vassy**, présentée par M. Charles Maurain.

Les récents résultats concernant la direction moyenne des vents en altitude montrent que la circulation est zonale et non méridienne; on ne peut donc invoquer un transport d'ozone du Sud au Nord pour expliquer les variations saisonnières et géographiques de l'épaisseur réduite d'ozone. Il faut donc revenir à la théorie photochimique.

En 1941, nous avions donné une explication des variations de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique au cours de l'année et en fonction de la latitude en faisant intervenir la variation de la constante d'équilibre photochimique (1).

Pour vérifier notre hypothèse, nous avions admis en première approximation qu'il existe entre l'épaisseur moyenne de l'ozone x, l'énergie solaire incidente J et la température moyenne de l'ozone θ une relation de la forme $x = J.K(\theta)$. Connaissant pour les différents mois de l'année et pour différentes latitudes x, J et θ nous avions déterminé $K(\theta)$ par une méthode graphique et trouvé dans l'atmosphère une droite dont la pente était sensiblement la même que celle déduite des expériences de laboratoire à température variable d'Eucken et Patat. Nous avions montré également que si la variation saisonnière de l'épaisseur réduite présentait un maximum au printemps et un minimum en automne au lieu d'être symétrique par rapport au solstice d'été, c'était par suite de l'inertie thermique de la stratosphère, dont nous avions précisé quantitativement la valeur.

Évidemment notre théorie était incomplète; elle constituait une première approximation et aurait mérité un contrôle plus rigoureux, mais étant donné le peu de résultats dont on disposait à l'époque concernant notamment la distribution verticale de l'ozone en fonction de la latitude, nous n'avions pas les données nécessaires pour l'approfondir davantage.

En 1950, bien que les données expérimentales ne soient guère plus

abondantes, H. U. Dutsch ([2]) croyait pouvoir affirmer que nous avions « surestimé fortement le rôle de la température » et que notre hypothèse devait être rejetée. Mais son travail dépourvu de bases physiques comportait des affirmations incontrôlables et il ne nous fut pas possible de le discuter. Ayant nié l'existence dans l'atmosphère d'un important phénomène dont l'existence était démontrée en laboratoire, cet auteur fut conduit pour pouvoir expliquer la variation de l'épaisseur réduite de l'ozone en fonction de la latitude et de la saison à imaginer une circulation atmosphérique méridienne dans la stratosphère assurant le transport de l'ozone du Sud au Nord ([3]). Malheureusement, depuis, quelques autres auteurs ont suivi cette voie et admis, au mois en partie, le rôle d'un transport méridien.

Mais la connaissance directe de la stratosphère a fait ces derniers temps de sérieux progrès et G. Barbé utilisant des ballons munis d'un réflecteur et un radar à poursuite automatique a montré ([4]) qu'entre 20 et 30 km — altitudes entre lesquelles se trouve la concentration maximum de l'ozone — il y avait bien une forte circulation atmosphérique. Toutefois celle-ci a un caractère zonal qui se marque de plus en plus avec les altitudes croissantes et se traduit par des vents d'Est en été, d'Ouest en hiver. Les conclusions de G. Barbé sont en complet accord avec l'ensemble des résultats concernant les vents autour du globe au-dessous et au-dessus de 30 km groupés dans le *Handbook of Geophysics* ([5]). Le transport suivant le méridien invoqué pour rendre compte de la variation de l'épaisseur réduite de l'ozone en fonction de la latitude et de la saison est donc démenti par l'observation.

D'ailleurs dans un récent travail statistique, Adel ([6]) étudiant les variations des différents caractères de l'ozone (épaisseur réduite, absorption dans la bande infrarouge, température de rayonnement) a trouvé une même périodicité de deux semaines et demie pour l'ozone et pour la circulation zonale caractérisée par les vents à 700 mb.

([1]) *Journal de Physique*, VIII, 1951, p. 81.

([2]) *Arkiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie*, série A, Band II, 4 Heft, 1950, p. 386.

([3]) *Scientific Proceeding of the International Association of Meteorology*, Rome, 1954, p. 217.

([4]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2025.

([5]) *Geophysics Research Directorate, Air Force Cambridge Research Center, U. S. Air Force*, 1957, chap. V.

([6]) A. Adel et E. S. Epstein, *Scientific Report HA* 8, Arizona State College, 1956.

PALÉONTOLOGIE. — *Les œufs de Dinosaures et la datation des brèches de Sainte-Victoire.* Note de MM. **Adrien Billerey, Raymond Dughi** et **François Sirugue**, présentée par M. Roger Heim.

Les imposantes masses de brèches situées immédiatement au Sud de Sainte-Victoire à l'état de faciès littoraux dans les couches supérieures de la bordure Nord du bassin fluvio-lacustre d'Aix-en-Provence sont des formations successives de piedmont localement substituées aux sédiments propres au bassin; elles proviennent de l'éboulement de calcaires jurassiques ou crétacés broyés sous faible charge, lors de spasmes tectoniques, au niveau de la charnière de l'anticlinal déversé vers le Sud qui est le trait dominant de la montagne ([1]). Leur appartenance à des âges différents n'a pas été comprise d'un seul coup. Matheron et de Grossouvre les plaçaient dans le Vitrollien, entre le calcaire de Rognac et le calcaire de Saint-Marc. La feuille 235 de la carte géologique au 1/80 000e les étend du Montien (= Vitrollien) au Londinien inclus, bien que, dès 1880, Collot ait su discerner, en dehors des grandes masses de Roques-Hautes et du Tholonet, des brèches lutétiennes près d'Aix et des brèches antérieures au calcaire de Rognac dans ses « brèches de Saint-Antonin ». Ce sont ces dernières que Corroy synchronise avec la brèche des Cadeneaux, qui est une conséquence de la phase tectonique reconnue par Denizot entre le Fuvélien et le Bégudo-Rognacien ([2]). Mais une indétermination subsiste (des brèches isolées ou fracturées n'ont plus de rapports étroits avec les sédiments fluvio-lacustres), et d'autre part la présence d'œufs de Dinosaures et de Gastropodes crétacés dans les terrains du Montien de la carte inférieure au poudingue de la Galante rend nécessaire le rangement de ces terrains et de leurs équivalents dans le Crétacé supérieur, au sommet d'un Bégudo-Rognacien *sensu lato* ([3]). Aussi est-il précieux d'avoir un nouveau moyen de distinction et de datation : *des restes d'œufs de Dinosaures se rencontrent d'une manière constante dans les diverses brèches du Bégudo-Rognacien* s. l., *à l'exclusion des autres brèches.*

Toutes les masses de brèches sont divisées en bancs nombreux d'épaisseur variable par des passées plus minces où le ciment de liaison se montre plus abondant, plus rouge, et chargé de minéraux de métamorphisme étrangers à la montagne : le spasme tectonique responsable de la masse se compose d'une série de saccades dont chacune a provoqué une subsidence du bassin avec submersion des éboulis littoraux et une surrection de la chaîne ayant entraîné sans retard la chute de nouveaux éboulis. Comme le prouvent les intercalations de brèche dans les sédiments du bassin, on ne peut soutenir que toutes brèches sont le « matériel de démantellement de la chaîne après les premiers mouvements d'édification du

Maestrichtien ». Dans les brèches du Bégudo-Rognacien *s. l.*, les œufs de Dinosaures s'observent à la limite inférieure des passées rouges, tandis que des fragments de coquilles occupent une certaine hauteur. A l'évidence, ces œufs, pondus sur les éboulis, ont été noyés sous des limons de crue charriant eux-mêmes des débris de coquilles, puis recouverts par d'autres éboulis ([3]). De nos observations effectuées en parcourant d'Est en Ouest les différents secteurs de la chaîne (20 km), nous retiendrons ici les points essentiels.

Il n'y a pas de brèche dans les couches fluvio-lacustres de Puyloubier à Genty, sinon une mince brèche intracampanienne.

Le contact avec le Valanginien de la montagne des couches du Cengle retroussées le long de la haute chaîne se fait par une masse de brèche presque continue, d'une puissance maxima de 200 m, s'élevant à 650-700 m, et qui contient des débris d'œufs de Dinosaures; c'est le témoin de la phase tectonique qui a débuté après le Fuvélien et s'est poursuivie dans la base du Bégudo-Rognacien *s. l.* jusque dans les marnes rouges et grès à Reptiles du Rognacien inférieur. On ne doit la confondre, ni avec une bande de brèche intercalée dans les marnes rouges entre le calcaire de Rognac et le poudingue de la Galante, ni surtout, comme on l'a fait, avec l'importante alternance de brèches et de marnes ayant jusqu'à 100 m de puissance, qui, de la côte 390 au Sud-Est de Genty aux « dentelles » du Trou, est intercalée dans les récurrences argileuses du Thanétien, au-dessus du calcaire de Saint-Marc.

Le Bégudo-Rognacien *s. l.* de Roques-Hautes sus-jacent au calcaire de Rognac de la cassure anticlinale qui va de la façade Ouest de la haute chaîne au Tholonet offre de puissantes masses de brèche où abondent les œufs de Dinosaures. Ce sont la Crête du Marbre, intercalée dans les marnes rosâtres, et à l'Est comme à l'Ouest des piedmonts synchroniques des strates supérieures aux marnes rosâtres. Vers l'Ouest, le passage latéral des marnes rouges et des grès à l'un de ces piedmonts est très évident : il se fait par une alternance de brèches et de marnes dont les lits vont mourir, aux Grands Creux, dans une gigantesque masse de brèche accolée aux calcaires séquaniens verticaux, arasée par la mer tortonienne, épaisse de 90 m au-dessus de la partie inférieure des marnes rosâtres, longue de 1 200 m, et qui s'étale sur une largeur de 500 m jusqu'au décrochement de Doudon. A l'Est, sous les Costes Chaudes, les brèches bégudo-rognaciennes sont surmontées, parfois sans solution de continuité, par d'autres masses de brèches dépourvues d'œufs de Dinosaures, parmi lesquelles la plus épaisse de celles qui ont été conservées est le Bau Roux (90 m), sorte de grand palier au-dessous des brèches bégudo-rognaciennes de la façade Ouest de la haute chaîne. Les brèches et les alternances de marnes et de brèches du Sud de la cassure anticlinale ne peuvent être assimilées à toutes les brèches du Nord de la cassure : elles ne contiennent pas d'œufs de Dinosaures et répondent seulement aux brèches supérieures de Roques-Hautes. Au-delà de failles longitudinales, elles s'achèvent, à l'Ouest du Cengle et à l'Est du Grand Cabri, dans les marnes rouges du Montien et du Thanétien, ainsi que dans le calcaire de Saint-Marc qui domine Beaurecueil. On ne saurait non plus les identifier aux brèches éocènes du Sud de la haute chaîne localisées dans les récurrences argileuses du Thanétien.

Les célèbres brèches du Tholonet occupent une sorte de parallélogramme effondré et décroché à l'Est et à l'Ouest, au Sud duquel vient se terminer la cassure anticlinale. Elles comprennent deux masses visibles; l'une très massive, fortement redressée vers le Nord et inclinée vers l'Ouest; l'autre, formée d'une alternance de marnes et de brèches, reposant en fond de bateau sur la première. Ces deux masses, préservées par effondrement, ne présentent aucune trace d'œufs de Dinosaures. Par comparaison avec les brèches précédentes, on doit les considérer comme montiennes et thanétiennes.

Du Tholonet à Aix, le long du heurt entre l'Éocène du Montaiguet et la chaîne arasée par la mer miocène, diverses brèches peu importantes et sans fossiles s'élèvent jusqu'au Lutétien supérieur dans les environs de la ville.

Réserve étant faite sur la généralité de la phase bégudienne, il apparaît en conclusion que l'histoire tectonique de la montagne Sainte-Victoire ne se réduit pas à cette phase et à la phase majeure post-lutétienne. Entrecoupées de repos, *des phases intermédiaires se sont succédées qui n'ont pas intéressé à la fois tous les secteurs de la chaîne.* Parmi ces dernières, la plus remarquable est celle qui commence un peu au-dessus du calcaire de Rognac et se poursuit activement dans le sommet du Bégudo-Rognacien *s. l.*, dans le Montien et dans le Thanétien. Postérieure au Danien des auteurs (Rognacien *s. str.*), *elle est un répondant de la révolution laramienne,* et c'est au cours de ses premières manifestations que les Dinosaures se sont définitivement éteints (4).

(1) Nous faisons abstraction des brèches récentes. Pour l'état des connaissances sur la structure de Sainte-Victoire, *voir* L. Collot, *Description géologique des environs d'Aix-en-Provence*, Montpellier, 1880; G. Corroy et G. Denizot, *La Provence occidentale*, Paris, 1943; G. Corroy, *Congrès géol. intern.*, XIXe sess., sect. XIII, fasc. XIV, Alger, 1954, p. 387, et *Bull. carte géol. Fr.*, 45, no 251, 1957; Plan directeur au 1/20 000e, Aix, nos 2, 3, 4.

(2) *Voir* G. Corroy, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 7, 1946, p. 128.

(3) *Voir* R. Dughi et F. Sirugue, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 707 et 907; 246, 1958, p. 2271 et 2386; *Congrès Sociétés Savantes*, Aix-en-Provence, avril 1958; G. Corroy, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 13, 1957, p. 286.

(4) *Cf.* J. Piveteau, *Traité de Paléontologie*, V, Paris, 1955, p. 944.

(*Musée d'Histoire naturelle, Aix-en-Provence.*)

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des coupes ultra-fines de la levure.*
Note de M. **Yoshio Yotsuyanagi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Quelques modifications apportées aux techniques usuelles de fixation et d'inclusion permettent de voir les détails structuraux de la levure. Ses organites cellulaires sont semblables à ceux des organismes supérieurs. Pour le moment, on ne peut pas déceler une différence entre la structure mitochondriale des souches normales et des mutants à déficience respiratoire.

L'étude au microscope électronique de la levure n'a donné pendant longtemps que des résultats décevants. En effet, on ne trouve dans la bibliographie qu'une seule publication qui concerne l'ensemble des structures cellulaires de cet organisme (1). Quelques autres publications donnent des renseignements fragmentaires sur le noyau (2) et sur les mitochon-

dries ([3]), mais les images sont assez altérées. La levure restait ainsi un des matériels difficiles à étudier au moyen des coupes ultra-fines.

Après des essais infructueux de l'application des techniques habituelles de fixation et d'inclusion, nous nous sommes demandé si ces échecs n'étaient pas dus à la présence de substances très osmiophiles réparties de façon uniforme et à densité excessive dans le cytoplasme de cet organisme. Il nous a paru possible d'interpréter les causes des échecs comme suit : 1° Des substances osmiophiles empêchent le fixateur d'atteindre tous les éléments figurés. Il en résulte une mauvaise fixation; 2° Si les organites cellulaires sont fixés, les images de ceux-ci sont masquées par une masse dense résultant de la coagulation, par l'acide osmique, de ces substances; 3° L'abondance de celles-ci ne laisse pas libre l'espace interstructural du cytoplasme, qui doit s'imprégner par la matière d'inclusion, d'où la difficulté à réussir des coupes ultra-fines.

Nous avons donc orienté les essais techniques dans les trois voies suivantes : 1° Faire varier les conditions de culture de façon à appauvrir le cytoplasme en substances osmiophiles; 2° Enlever ces substances par digestion enzymatique; 3° Chercher un fixateur ayant moins d'affinité pour ces substances.

Au cours des essais préliminaires, nous avons trouvé que le cytoplasme de la levure est bourré de particules ribonucléiques (grains de Palade, *fig.* 3), fait qui explique bien la très forte basophilie du cytoplasme de cet organisme ([4]). On pouvait donc penser que c'est l'acide ribonucléique qui constitue la partie essentielle des substances osmiophiles en question et modifier en conséquence les techniques de préparation des coupes ultra-fines. Les procédés utilisés sont comme suit.

La levure est cultivée, soit dans les mêmes conditions que dans notre travail précédent ([5]), soit, pour le matériel dont l'acide ribonucléique est difficile à enlever, dans un milieu ne contenant pas de phosphore (milieu synthétique G de Galzy et Slonimski ([6]) dont on omet les phosphates), afin d'appauvrir le cytoplasme en cette substance ([4]).

Le matériel est fixé d'abord au formol neutre à 10 % pendant 1 à 2 h et subit ensuite, pendant 2 à 5 h à 37° C, un traitement par la ribonucléase aux concentrations de 0,1 à 0,5 mg/ml. Une post-fixation à l'acide osmique à 2 % dans le tampon-véronal pH 7,3 y succède pendant 1 à 2 h.

La méthode de Luft au permanganate ([7]) donne également des résultats intéressants. Dans ce cas, on fixe le matériel au permanganate de potassium à 0,6 % dans le tampon-véronal pH 7,3 pendant 30 mn, sans traitement enzymatique.

La déshydratation et l'inclusion dans un mélange pré-polymérisé de neuf volumes de méthacrylate de butyle et d'un volume de méthacrylate de méthyle sont effectuées de la façon habituelle. La polymérisation est pratiquée à la température du laboratoire pendant 2 à 3 jours. L'emploi du méthacrylate pré-polymérisé et la polymérisation à température basse diminuent considérablement le risque d'éclatement des cellules. La coupe ultra-fine des blocs préparés d'après ces procédés est aussi facile que celle des matériels courants.

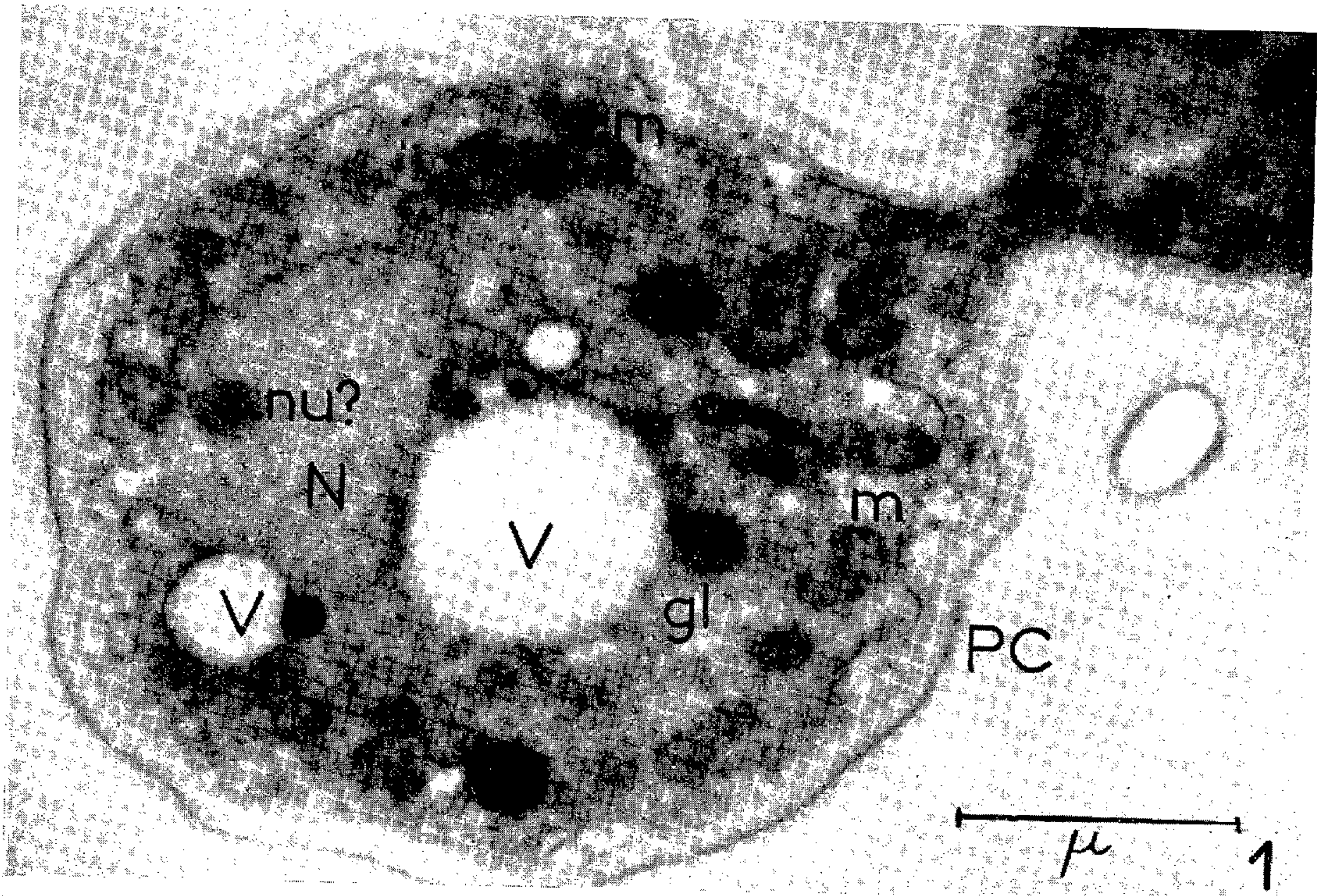
Voici les détails structuraux de la levure qui sont révélés par ces techniques.

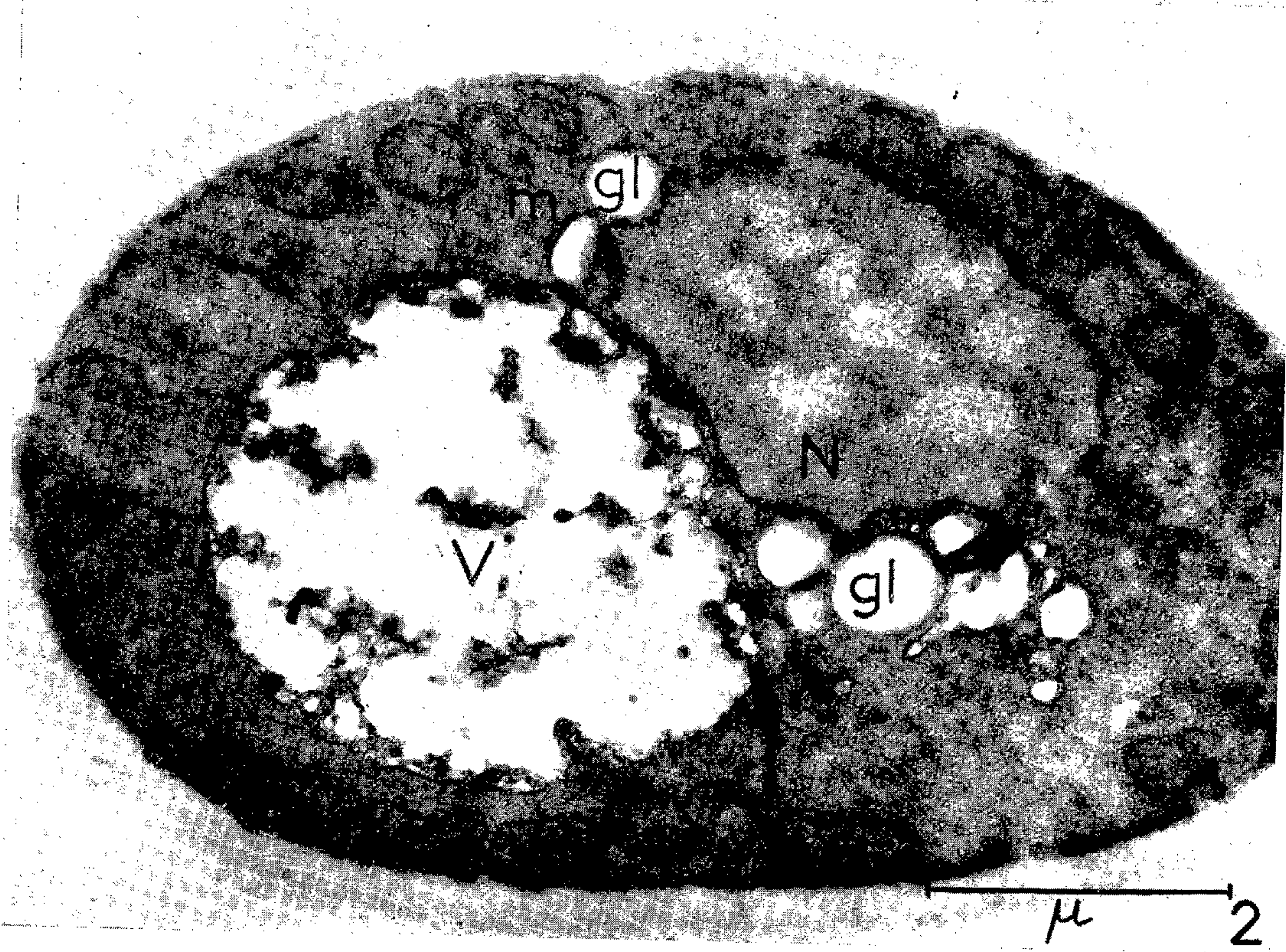
La cellule présente une paroi assez épaisse (*fig.* 1, 7, PC). Le protoplaste semble être recouvert d'une membrane (*fig.* 7, MC). L'aspect crénelé et la présence de petites vésicules à la surface du protoplaste, tels qu'on les voit dans les figures 1 à 6 sont vraisemblablement des artefacts. Le noyau au repos (*fig.* 4, N) est limité par une double membrane caractéristique (indiquée par des flèches) et contient une tache sombre semblable au nucléole (*fig.* 1, 4, nu ?). Ces images du noyau et de la vacuole centrale ne laissent pas de doute quant à la nature de ces structures [*cf.* ([8])]. D'autre part, la signification de la structure réticulée du noyau fixé au permanganate (*fig.* 2) devra être éclaircie par des études ultérieures. Les mitochondries (*m*) de la levure sont caractérisées par la structure bien connue de ces organites : double membrane extérieure (*fig.* 4, *voir* flèche pointillée) et des crêtes à l'intérieur (*fig.* 4, 5, 6, 7). Elles semblent être identiques à celles que nous avons décrites précédemment ([5]), ([9]). Les images électroniques donnent un nouvel appui à l'identification de ces organites dans la levure, problème si discuté. Les globules réfringents (*gl*), qui étaient considérés comme mitochondries par divers auteurs et auxquels nous avons attribué une nature lipidique, se présentent, dans les images électroniques obtenues après fixation osmique, comme des globules fort osmiophiles dépourvus de structure interne (*fig.* 1, 5) et semblent justifier nos arguments. La fixation au permanganate ne conserve pas le contenu de cette structure et celle-ci donne l'image de vésicules vides (*fig.* 2).

Nous avons déjà montré qu'on peut déceler, par les techniques cytologiques ordinaires, des structures semblables aux mitochondries dans les mutants à déficience respiratoire de la levure ([9]). La microscopie électronique donne des images encore plus convaincantes (*fig.* 7). Il semble que la structure mitochondriale des mutants ne diffère pas essentiellement de celle des souches normales. Il s'agit donc de structures qui paraissent être morphologiquement identiques aux mitochondries, mais qui n'exercent pas la fonction respiratoire, parce que les mutants sont dépourvus d'une série d'enzymes du chaînon terminal de la respiration ([10]). On peut se demander cependant si une technique encore améliorée ne révèlera pas une différence entre la structure mitochondriale des levures normales et des mutants à déficience respiratoire.

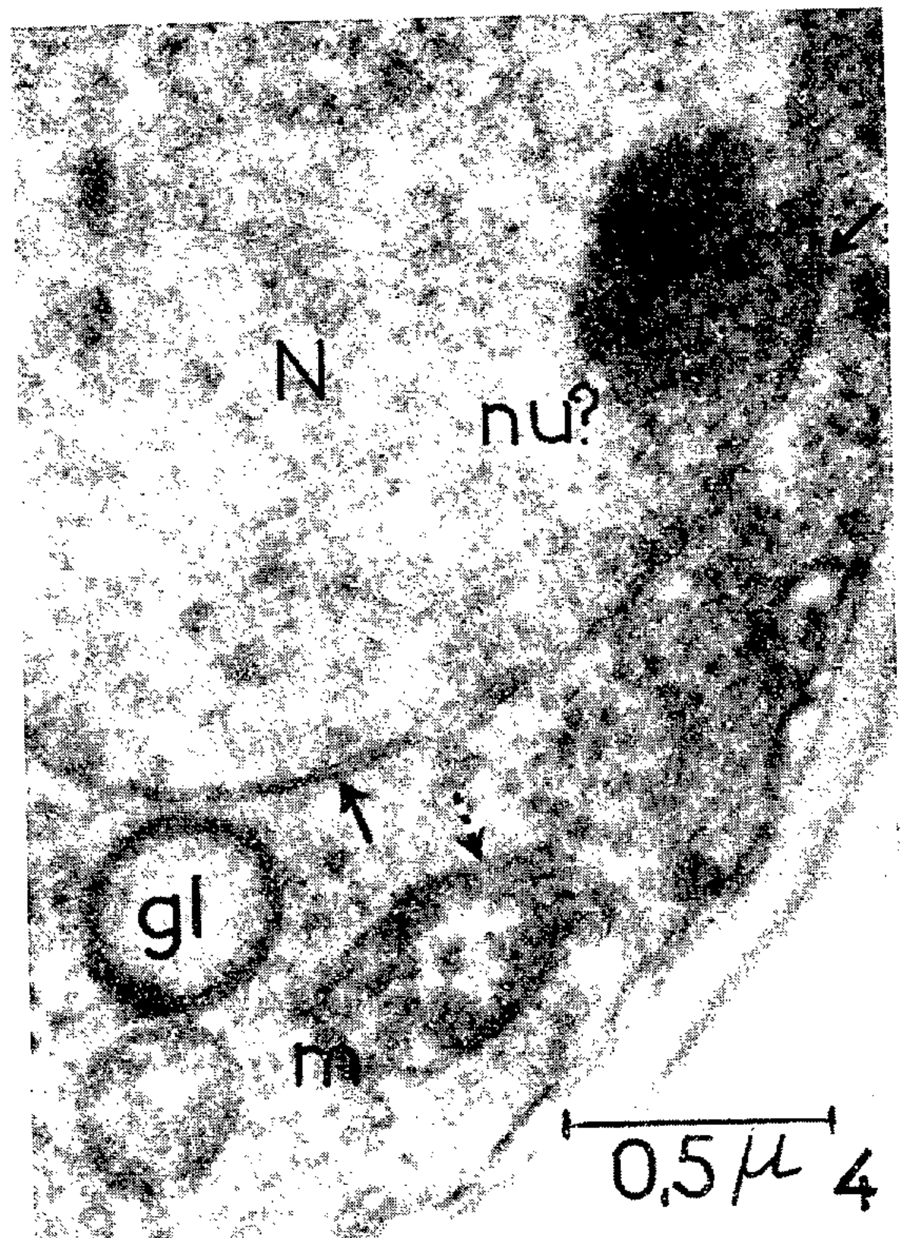
EXPLICATION DES FIGURES.

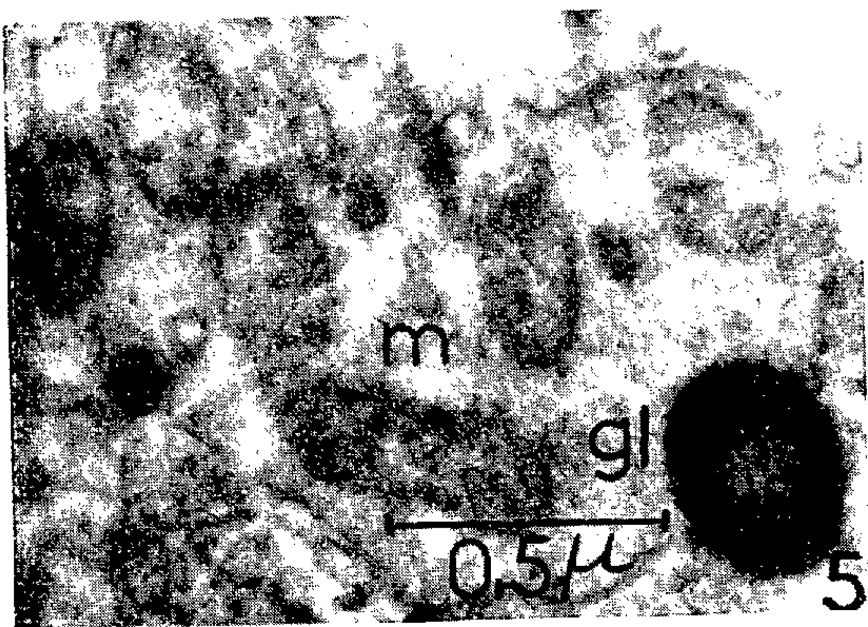
Fig. 1 à 6. — *Saccharomyces cerevisiæ*, souche tétraploïde IF 5.
Fig. 7. — *S. cerevisiæ*, souche diploïde Yeast Foam A, mutant à déficience respiratoire.

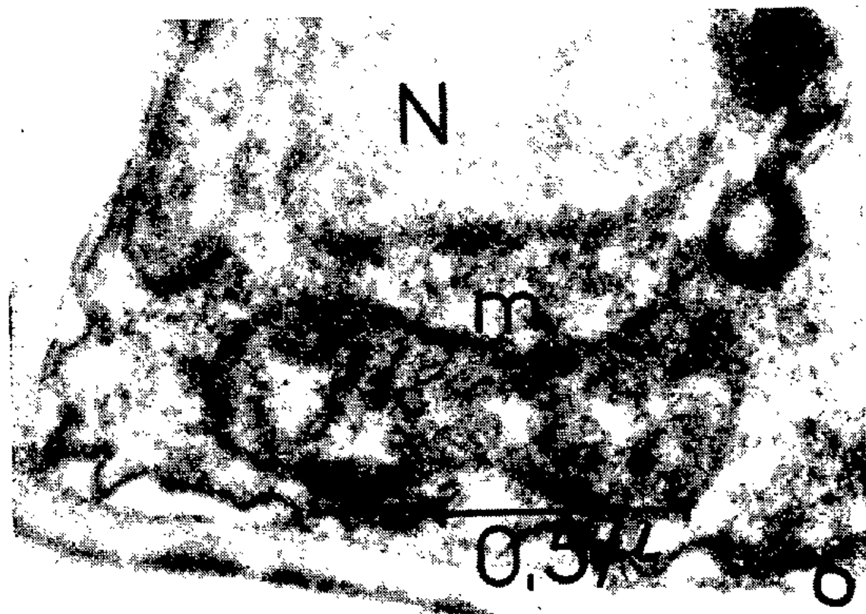

m
nu?
N
V
V
m
gl
PC
μ
1


gl
m
N
V
gl
μ
2


m
0,5μ
3


N
nu?
gl
m
0,5μ
4


m
gl
0,5μ
5


N
m
6

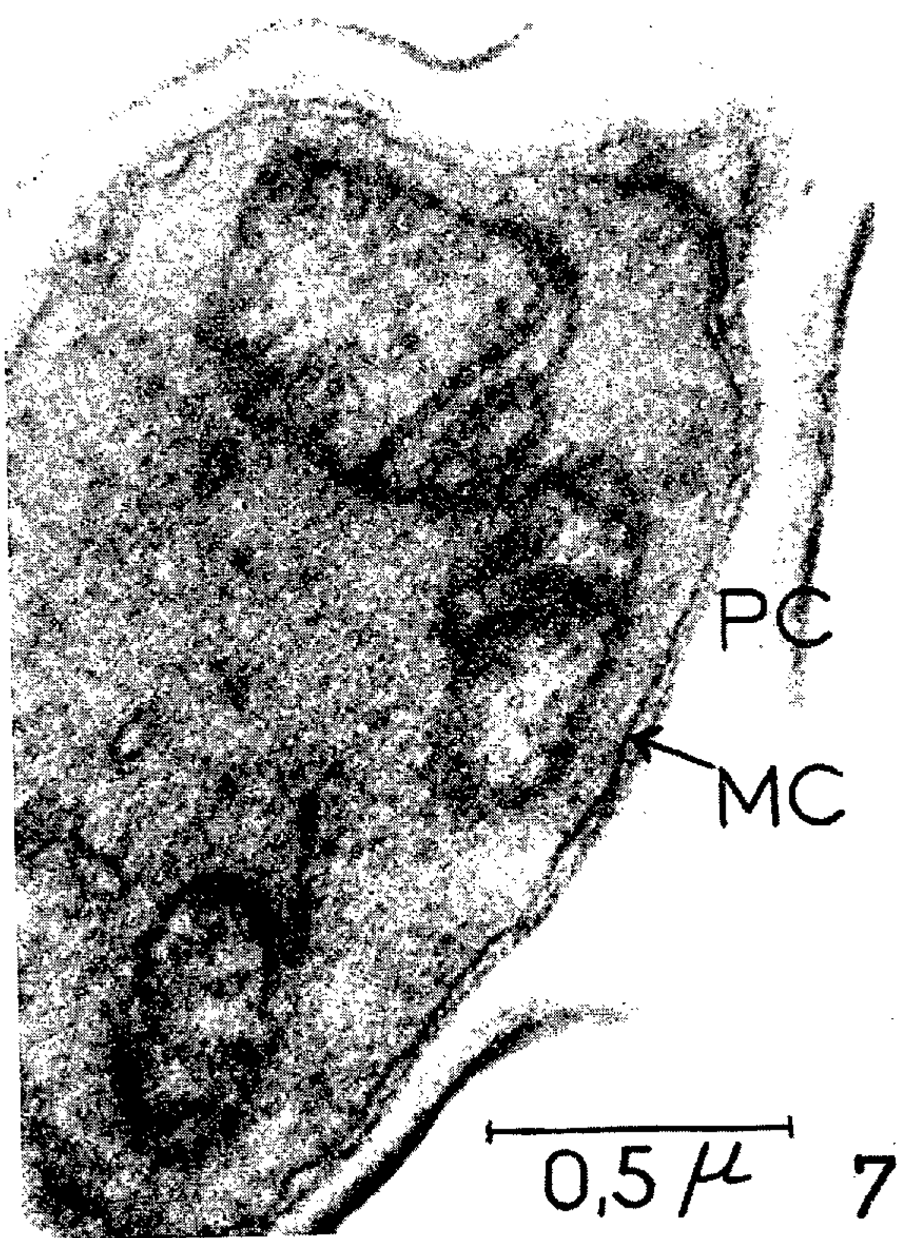

PC
MC
0,5μ
7

Fig. 1. — Cellule en bourgeonnement. PC : paroi cellulaire; N : noyau; nu : structure nucléolaire?; V : vacuoles; m : mitochondries; gl : globules lipidiques. Fixation formol-ribonucléase-acide osmique. (× 30 000.)

Fig. 2. — Cellule fixée au permanganate de potassium. (× 33 000.)

Fig. 3. — Portion d'une cellule. Remarquer l'abondance des grains de Palade qui sont dispersés de façon désordonnée dans le cytoplasme. La coupe a été préparée selon la technique préconisée par Agar et Douglas (1) : culture dans le milieu de pré-sporulation de Lindegren (8), fixation à l'acide osmique, sans traitement enzymatique. (× 61 000.)

Fig. 4. — Portion du noyau (N). Double membrane nucléaire (→). Double membrane extérieure (-->) d'une mitochondrie (m). Fixation formol-ribonucléase-acide osmique. (× 43 000.)

Fig. 5 et 6. — Mitochondries d'une souche normale. Fixation formol-ribonucléase-acide osmique. (Fig. 5, × 45 000; Fig. 6, × 39 000.)

Fig. 7. — Mitochondries d'un mutant à déficience respiratoire. MC : membrane cytoplasmique recouvrant le protoplaste. Fixation formol-ribonucléase-acide osmique. (× 48 000.)

(1) H. D. Agar et H. C. Douglas, *J. Bacteriol.*, 73, 1957, p. 365.
(2) T. Hashimoto, S. F. Conti et H. B. Naylor, *Nature*, 182, 1958, p. 454.
(3) H. Hagedorn, *Naturwissenschaften*, 44, 1957, p. 641.
(4) R. Jeener et J. Brachet, *Enzymologia*, 11, 1943, p. 222.
(5) B. Ephrussi, P. P. Slonimski, Y. Yotsuyanagi et J. Tavlitzki, *C. R. Lab. Carlsberg Sér. physiol.*, 26, 1956, p. 87.
(6) P. Galzy et P. P. Slonimski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423.
(7) J. H. Luft, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 799.
(8) C. C. Lindegren, *The Yeast Cell*, Educational Publishers Inc., Saint-Louis, 1949.
(9) Y. Yotsuyanagi, *Nature*, 176, 1955, p. 1207.
(10) P. P. Slonimski, *Formation des enzymes respiratoires chez la levure*, Masson, Paris, 1953.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise, et Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les rapports entre le spectre d'absorption et l'intensité photosynthétique de* Rhodosorus marinus *Geitler*. (*Rhodophycée*). Note de M. **Georges Giraud**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude des spectres d'absorption de *Rhodosorus marinus* permet de déterminer la répartition de l'énergie absorbée par les pigments. La mesure de l'intensité photosynthétique, en présence de différentes radiations, montre que la chlorophylle *a* et les phycobilines utilisent l'énergie lumineuse d'une manière sensiblement aussi efficace.

La répartition de l'absorption de la lumière entre les pigments de *Rhodosorus marinus* Geitler., Rhodophycée cultivée sur milieu artificiel (1), étudiée parallèlement à l'utilisation des différentes radiations du spectre, permet de comparer le rôle des phycobilines, de la chlorophylle *a* et des caroténoïdes dans la photosynthèse.

Dutton et Manning (2), Emerson et Lewis (3), Haxo et Blinks (4), Duysens (5), ont montré que l'énergie de la lumière absorbée par les pigments surnuméraires pouvait être utilisée efficacement par les Algues.

Le spectre d'absorption d'une suspension de cellules de *Rhodosorus marinus* montre l'existence de trois zones dont les sommets se placent à 440, 540 et 565, 675 mμ (*fig.* 1).

L'identification de ces régions d'absorption avec celles des différents pigments a été faite après extraction.

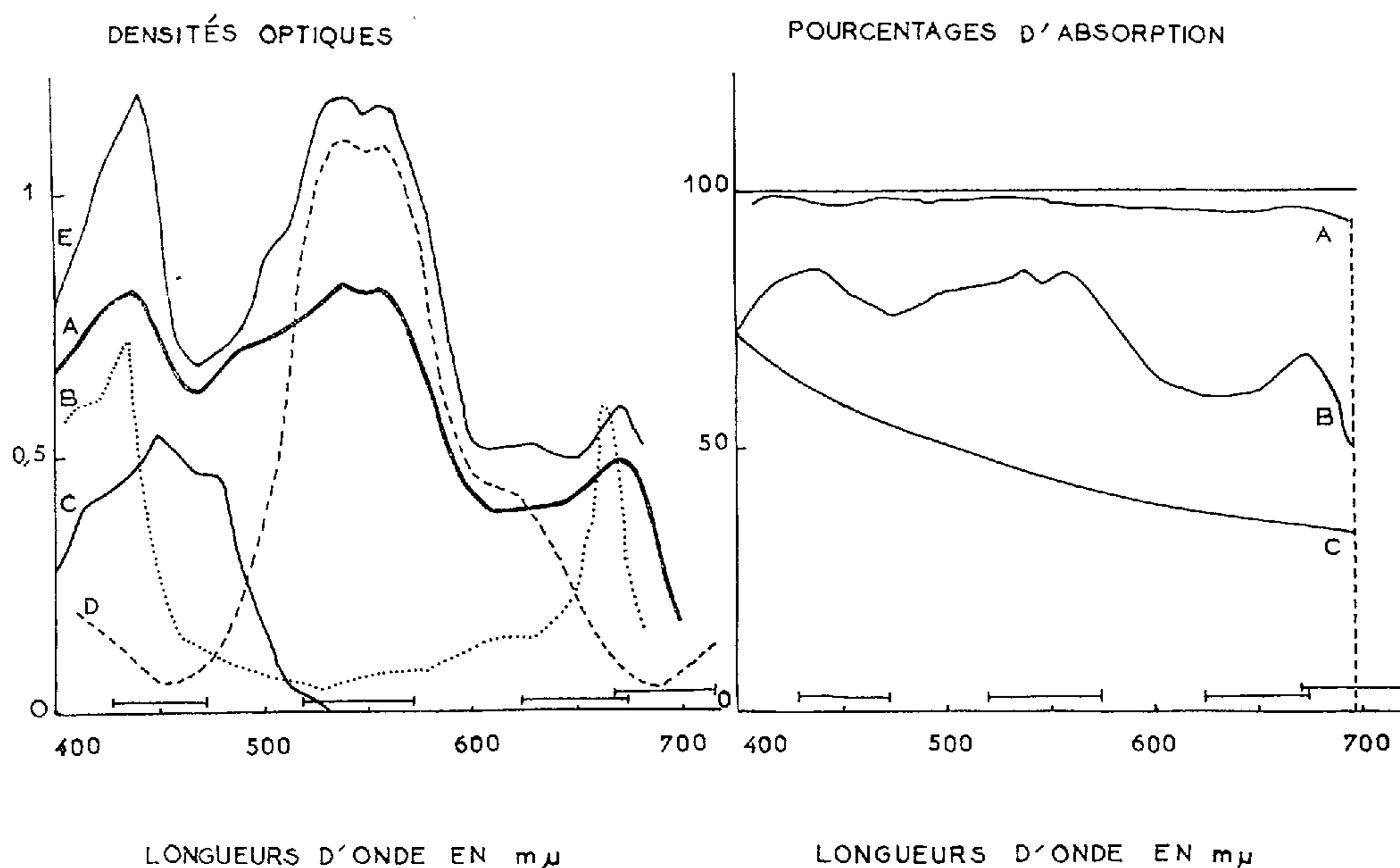


Fig. 1. — A, spectre d'absorption d'une suspension de 1 mg d'algues sèches par millilitre; B, C, spectres des solutions correspondantes de chlorophylle *a* et des caroténoïdes; D, spectre de l'extrait aqueux; E, courbe calculée à partir des extraits. Les zones de transmission des filtres utilisés sont répresentées par les segments au bas des courbes.

Fig. 2. — A, spectre d'une suspension d'algues de forte densité; B, spectre de la suspension correspondant à la figure 1 A; C, spectre d'une suspension d'algues décolorées; A, B, C, exprimés en pourcentage d'absorption; le trait pointillé marque la limite d'absorption de la chlorophylle dans le rouge. Les zones de transmission des filtres utilisés sont représentées par les segments au bas des courbes.

La fraction aqueuse, obtenue après congélation, permet, bien qu'elle ne soit pas quantitative, d'isoler les phycobilines : phycoérythrine (540, 565 mμ) et phycocyanine (610 mμ) (*fig.* 1).

La chlorophylle *a* et les caroténoïdes sont extraits, après broyage au mortier, avec du méthanol pur, puis avec le mélange acétone 80 %, eau 20 %.

Le dosage de la chlorophylle et des caroténoïdes se fait dans l'acétone à 80 % [Mac Kinney (6)].

La chlorophylle représente de 0,4 à 0,75 % et les caroténoïdes totaux de 0,03 à 0,16 % du poids de substance sèche.

Le rapport (poids de caroténoïdes) : (poids de chlorophylle) est très constant et égal à 0,4.

La courbe d'absorption des caroténoïdes est obtenue après la saponification de la chlorophylle. La présence de β-carotène et d'une xanthophylle a été vérifiée.

Sur le spectre de la suspension d'algues, les quatre sommets visibles sont donc ceux de la chlorophylle *a* (440, 675) et de la phycoérythrine (540, 565).

La courbe déduite des différents extraits partiels, compte tenu des décalages des sommets, est semblable à celle de la suspension (*fig.* 1).

A partir de ces courbes, on peut établir le pourcentage d'absorption de chaque pigment en fonction de la longueur d'onde et l'utiliser pour interpréter les variations de l'intensité photosynthétique.

Cette dernière est déterminée par la radioactivité acquise par les organismes après fixation de $^{14}CO_2$ offert sous la forme de $^{14}CO_3HNa$, pour des énergies lumineuses incidentes de 4 500, 9 000 et 22 600 erg/cm²/s.

Les expériences sont faites avec 2,3 ml d'algues, dans une cuve à faces latérales transparentes recouvertes de filtres interférentiels Balzers. La lumière transmise s'échelonne sur 45 à 55 mμ. Le milieu est constitué par une solution de chlorure de sodium isotonique de l'eau de mer, tamponné au pH 7,8. Il est agité et maintenu à 20° C.

Les résultats des mesures de radioactivité sont indiqués dans le tableau ci-joint.

Radioactivité totale (en impulsions par minute) par millilitre d'algues.

Filtres.	Radiations transmises.	Énergies lumineuses incidentes (ergs/cm²/s). 4 500.	9 000.	22 600.
Bleu (B)...............	430-475	5 500	6 500	27 000
Vert (V)...............	520-575	34 000	38 000	125 000
Rouge-orange (RO)......	625-675	35 000	50 000	153 000
Rouge sombre (RS)......	670-725	7 500	18 000	-

On voit que l'intensité photosynthétique est répartie selon les proportions : 0,17 bleu (B); 0,83 vert (V); 1 rouge-orange (RO); 0,25 rouge sombre (RS).

L'énergie incidente est totalement utilisée ou dissipée dans la cuve.

On peut calculer les valeurs de l'énergie réellement absorbée.

On suppose qu'en moyenne chaque cellule absorbe une énergie égale, quelles que soient les radiations incidentes, comme l'indique la courbe de la figure 2, d'une suspension de forte densité.

Un facteur correctif provient de l'absorption de fond (*fig.* 2), mesurée à l'aide d'une suspension d'algues décolorées : 0,55 (B); 0,80 (V); 1 (RO); 0,4 (RS).

En prenant pour unité l'énergie absorbée dans le rouge orange, on

obtient les valeurs suivantes exprimées en einsteins : 0,4 (B); 0,7 (V); 1 (RO); 0,44 (RS).

Pour le vert et le rouge-orange, l'intensité photosynthétique et l'énergie absorbée sont proportionnelles et voisines. La chlorophylle et la phycocyanine d'une part, la phycoérythrine d'autre part, ont une efficacité comparable dans la photosynthèse et le coefficient de conversion est le même dans les deux cas. Pour la chlorophylle *a* seule (rouge sombre), on constate une très appréciable utilisation de l'énergie absorbée.

Dans le bleu, la part qui doit revenir à la chlorophylle ou aux caroténoïdes n'a pu être déterminée.

S'il est difficile d'obtenir des résultats plus précis avec des filtres à zone de transmission aussi large, on constate cependant que les valeurs obtenues par le calcul, pour l'énergie absorbée par les pigments d'une part, et les valeurs obtenues par les mesures directes pour l'intensité photosynthétique d'autre part, varient dans le même sens, indépendamment de la nature des radiations incidentes.

Rhodosorus marinus se rapprocherait plus du type *Porphyra perforata* que du type *Porphyra nereocystis* ou *Delesseria decipiens* (4).

(1) G. Giraud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3501.
(2) H. J. Dutton et W. M. Manning, *Amer. J. Bot.*, 28, 1941, p. 516.
(3) R. Emerson et C. M. Lewis, *J. Gen. Physiol.*, 25, 1942, p. 579.
(4) F. T. Haxo et L. R. Blinks, *J. Gen. Physiol.*, 33, 1950, p. 389.
(5) L. N. Duysens, *Transfer of Excitation Energy in Photosynthesis. Thèse d'Université*, Utrecht, 1952.
(6) G. Mac Kinney, *J. Biol. Chem.*, 140, 1941, p. 315.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette*).

GÉNÉTIQUE. — *La sénescence chez* Podospora *pourrait être due à des particules cytoplasmiques infectantes*. Note de Mlles **Denise Marcou** et **Janine Schecroun** présentée par M. Roger Heim.

L'analyse de deux filaments mycéliens anastomosés, l'un sain, l'autre sénescent, marqués génétiquement, permet de confirmer le déterminisme cytoplasmique de la sénescence et met en évidence son caractère infectant. Des observations suggèrent le caractère particulaire du déterminant de la sénescence dont l'effet serait lié à sa concentration dans le cytoplasme.

Chez l'Ascomycète *Podospora anserina*, la sénescence se traduit par un aspect particulier du mycélium, le ralentissement, puis l'arrêt de la croissance (1). Les résultats de croisements réciproques entre souches jeunes et sénescentes montrent que le caractère sénescent ne se transmet que par

l'élément femelle et ne ségrège pas dans les asques, ce qui conduit à admettre la localisation cytoplasmique de son déterminant ([2]).

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de rechercher l'effet d'échanges cytoplasmiques au niveau d'une anastomose entre deux filaments individuels, l'un sain, l'autre sénescent. Pour cette étude, nous avons utilisé la même technique de micromanipulation que dans le cas des souches *s* et s^S du même champignon ([3]). Les deux filaments mycéliens proviennent de deux souches marquées, l'une par les gènes *I* (mycélium incolore, dominant) et + (signe), l'autre par leurs allèles *i* (couleur sauvage) et —.



Fragments	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Croissance des subcultures	0 cm	<1 cm	4 cm	8 cm	12 cm	Normale
	0 »	<1 »	4 »	8 »	12 »	»
	0 »	<1 »	4 »	8 »	Normale	»

On suit sous le microscope l'anastomose et la croissance de tels filaments (*fig.* 1). Au bout d'un certain temps de contact, les filaments sont coupés en un certain nombre de segments dont les positions sont notées et qui sont mis à croître dans des microgouttes séparées. Chaque microculture est alors partagée en trois fractions qui constituent autant de lignées dont les caractères et la longévité sont étudiés. Deux filaments, provenant des mêmes souches à l'état jeune, sont anastomosés et coupés parallèlement comme contrôle.

Plusieurs expériences de ce type ont conduit aux conclusions suivantes :

a. Les divers fragments conservent les gènes du filament dont ils

proviennent, qu'il s'agisse du filament originellement sain ou du filament originellement sénescent. L'anastomose n'est donc pas suivie de migration nucléaire et les échanges qui se produisent sont uniquement d'ordre cytoplasmique.

b. Les fragments prélevés sur les filaments de contrôle donnent naissance à des cultures jeunes, de longévités identiques aux souches originelles. Les diverses manipulations effectuées ne changent donc pas la longévité des filaments utilisés.

c. Aucun rajeunissement du filament sénescent utilisé n'est décelable. En effet, les fragments prélevés sur celui-ci ne poussent pas ou donnent naissance à des mycéliums visiblement sénescents.

d. Au contraire, le filament sain utilisé est devenu sénescent. En effet, plusieurs de ses fragments ont donné naissance à du mycélium sénescent ou de longévité nettement diminuée. La modification qui conduit à la sénescence est donc cytoplasmique et infectante.

e. L'infection se propage dans le filament à partir du point d'anastomose. Dans plusieurs cas, elle n'en a pas atteint l'extrémité, malgré plusieurs heures de contact, ce qui donne une idée de la vitesse de la propagation. Celle-ci est nettement plus faible que celle du caractère *s* étudié chez le même champignon (*loc. cit.*). Comme dans ce cas, la propagation est plus rapide dans les régions du filament qui se sont allongées ou qui se sont ramifiées rapidement.

f. La longévité des divers fragments est d'autant plus courte qu'ils sont prélevés plus près du point d'anastomose; dans les filaments qui viennent d'être infectés, il existe donc un gradient de sénescence depuis le point d'anastomose jusqu'à l'extrémité de la zone infectée, traduisant le caractère quantitatif du phénomène. Rappelons, à ce propos, que de précédentes observations nous avions pu tirer des conclusions identiques. Dans les cultures la sénescence présente, en effet, un caractère progressif à partir d'une détermination initiale. Cette détermination se produit un certain temps avant que la sénescence visible ne se manifeste comme l'ont montré des expériences de dichotomie effectuées à plusieurs reprises (*loc. cit.*). Rappelons également que dans un périthèce sénescent les asques peuvent présenter des degrés variés de sénescence (*loc. cit.*).

g. Les trois subcultures issues du même fragment ont des longévités identiques, lorsque celles-ci sont très courtes; une hétérogénéité peut se manifester lorsque leurs longévités, bien qu'inférieures à la longévité originelle, deviennent relativement grandes (*fig.* 1). Tout se passe comme si les subcultures, issues des fragments les moins infectés, pouvaient ne pas emporter le déterminant de la sénescence. De tels cas suggèrent que celui-ci est en très petite quantité dans ces fragments et qu'il est de nature discontinue.

Cette hypothèse s'accorde avec un certain nombre d'autres observations. Nous rappellerons la possibilité d'obtenir par broyage d'une culture sénescente (qu'elle le soit de naissance ou qu'elle le soit devenue par multiplication végétative) de rares filaments qui donnent naissance à des cultures jeunes ([4]). Nous rappellerons également l'existence de deux sortes de fructifications, sénescentes et non sénescentes, dans les croisements effectués avec une souche femelle sénescente (*loc. cit.*). On peut ajouter qu'une analyse plus poussée des fructifications sénescentes de certains croisements a montré :

— qu'un certain nombre d'entre elles sont constituées d'un mélange d'asques sains et d'asques sénescents;

— que, si, en général, les quatre spores d'un même asque présentent des longévités identiques, il arrive, cependant, qu'on ne trouve, dans un asque, qu'une seule spore qui donne naissance à une souche jeune.

En résumé, on peut rendre compte de l'ensemble de ces faits en supposant que la sénescence résulte d'une modification cytoplasmique de nature particulaire. Les particules responsables se multiplieraient dans le cytoplasme et à partir d'une certaine concentration confèreraient au mycélium l'aspect sénescent. Au-delà de cette concentration, le caractère sénescent s'accentuerait jusqu'à l'arrêt total de la croissance de la culture. Toutes les souches étudiées, quels que soient leur origine géographique et leur génotype, peuvent devenir sénescentes et conservent cette potentialité même après plusieurs rajeunissements successifs. Dans le cadre de cette conception, il faut donc admettre qu'elles possèdent toutes des « préparticules » intégrées au génome.

([1]) G. Rizet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 838.
([2]) G. Rizet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 663.
([3]) J. Schecroun, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1268.
([4]) D. Marcou, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 661.

PHYTOCHIMIE. — *Les saponosides des graines de Fenugrec,* Trigonella Fœnum Græcum *L.*. Note (*) de Mme **Suzanne Heitz**, présentée par M. Roger Heim.

Les sapogénines des graines de Fenugrec ont été étudiées en 1947 ([1]) par Marker qui les a identifiées à la diosgénine et à la gitogénine.

Le Fenugrec, *Trigonella Fœnum Græcum* L., appartient à la famille des Papillionacées, sous-famille des Légumineuses. Les sapogénines isolées jusqu'à présent des plantes de la famille des Légumineuses sont de nature triterpénique, alors que les sapogénines du Fenugrec sont, par contre, des substances stéroliques.

Les sapogénines existent dans le Fenugrec sous forme de glycosides qui sont encore inconnus. Nous nous sommes donc intéressée à l'étude de ces hétérosides ou saponosides.

Nous avons préparé ces saponosides en utilisant la méthode suivante. Les graines finement broyées ont été dégraissées à l'éther de pétrole puis épuisées par l'alcool méthylique chaud. Par refroidissement, il se précipite un groupe de saponosides insolubles dans l'alcool. Il reste en solution un groupe de saponosides qui ont été purifiés par la méthode de Wall [2] : extraction de leur solution aqueuse à pH 5 par l'alcool butylique, reprise par l'eau et précipitation par l'acétone.

Les saponosides solubles aussi bien que ceux qui sont insolubles dans l'alcool ont été chromatographiés sur papier : chacun de ces deux groupes de substances donne deux spots. Les saponosides solubles dans l'alcool se déplacent sur les chromatogrammes beaucoup plus rapidement que les saponosides insolubles. La chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 1 est développée par la phase légère du mélange acétate d'éthyle-eau-acide acétique (3-1, 5-1), les taches sont révélées en rouge par l'aldéhyde paradiméthylaminobenzoïque en milieu acide et oxydant à 100° (paradiméthylaminobenzaldéhyde 0,250 g, alcool 25 ml, acide phosphorique 10 ml, acide perchlorique 4 ml).

Par hydrolyse totale des hétérosides de chacun de ces deux groupes, on obtient les deux mêmes sapogénines : la diosgénine et la gitogénine. Les deux fractions d'hétérosides, possédant les mêmes aglycones, diffèrent alors par leur chaîne osidique. Il existe donc quatre hétérosides dans ces graines bien qu'il n'ait été trouvé que deux génines.

Les glycosides dont la chaîne osidique est longue étant difficilement cristallisables, nous avons pensé utiliser les enzymes hydrolysantes pour obtenir des produits de poids moléculaires moins élevés. En effet nous avons constaté que l'action du suc hépatopancréatique d'escargot sur les saponosides solubles dans l'alcool donne naissance à de nouveaux hétérosides peu solubles dans l'eau, et dont le R_f par chromatographie sur papier, dans les conditions indiquées plus haut, est peu différent de 1.

L'hydrolyse enzymatique a été faite d'après la méthode de Frèrejacque [9] (huit jours à l'étuve à 37°). Le précipité obtenu a été extrait à l'alcool méthylique et la fraction soluble a été chromatographiée sur alumine faible. L'élution par des mélanges benzène-alcool de plus en plus riches en alcool nous a permis de séparer une substance très soluble dans les solvants organiques et qui cristallise de l'éthanol à 80 %.

Ce produit cristallin, hydrolysé par le mélange de Kiliani (CH_3COOH, 35 ml; H_2O, 55 ml; ClH, 10 ml) au bain-marie pendant 4 h, se scinde d'une part en diosgénine insoluble dans l'eau et d'autre part en un mélange d'oses.

Le dosage des sucres réducteurs par la méthode de Bertrand, en tenant compte du fait que le pouvoir réducteur du rhamnose est 92 % de celui du glucose ([4]), indique que l'hydrolyse de 1 mol d'hétéroside libère 3 mol d'oses.

	Oses réducteurs (%).
Diosgénine-glucose-rhamnose	46
Diosgénine-glucose-rhamnose-rhamnose	55,5
Diosgénine-glucose-glucose-rhamnose	58
Trouvé	54

Après l'hydrolyse du glycoside au moyen du mélange de Kiliani, la rotation de la solution, dont on a séparé la génine, permet de montrer qu'entre les deux hypothèses possibles de la structure de la fraction osidique, 2 mol de glucose et 1 mol de rhamnose ou 1 mol de glucose et 2 mol de rhamnose, seule cette dernière hypothèse peut être retenue. En effet, la rotation observée (+ 0,18°) pour une concentration en oses de 0,39 % correspond à la rotation théorique que donnerait un mélange de 1 mol de D-glucose et 2 mol de L-rhamnose à la même concentration, alors que la rotation serait + 0,29° pour un mélange de 2 mol de D-glucose et 1 mol de L-rhamnose.

Ce saponoside F 276-278° $[\alpha]_D^{20}$ —110° (éthanol) a été comparé à la dioscine obtenue directement de Dioscoréacées japonaises par Tsukamoto ([5]) : F mélangé 277-280°.

Analyse : $C_{45}H_{76}O_{16}$, calculé %, C 62,5 ; H 7,87 ; trouvé %, C 62,23 ; H 8,36.

Le saponoside que nous avons isolé est donc de la dioscine. Nous n'avons, toutefois, pas pu obtenir à l'état cristallin le dérivé acétylé de ce saponoside.

Il faut observer que la dioscine ne préexiste pas dans les graines de Fenugrec, mais que le saponoside naturel comprend une chaîne osidique beaucoup plus longue. Les molécules d'oses qui ont été séparées par les enzymes du suc d'escargot sont probablement des molécules de glucose.

Remarquons que les enzymes du suc hépatopancréatique d'escargot scindent également notre saponoside au niveau de la génine, car nous avons obtenu de faibles quantités de diosgénine dans les premières fractions de la chromatographie sur alumine. Ceci nous permet de penser que le reste glucose est fixé dans la dioscine directement sur la diosgénine. En accord avec la formule proposée par Tsukamoto, la constitution de la dioscine peut être schématisée par l'enchaînement : diosgénine-D-glucose-L-rhamnose-L-rhamnose.

On peut tenter de déterminer la nature α ou β des oses engagés dans la dioscine en étendant aux saponosides (autre groupe de glycosides stéroliques) la méthode que Klyne ([6]) a employée dans ce but pour les glycosides digitaliques.

En appliquant cette méthode successivement aux produits d'hydrolyse faible obtenus par Tsukamoto, puis à la dioscine, nous pouvons dire que le monoglucoside est la β-D-glucosido-diosgénine, le diglycoside est la α-L-rhamnosido-β-D-glucosido-diosgénine et la dioscine, la α-L-rhamnosido-α-L-rhamnosido-β-D-glucosido-diosgénine. Les détails seront donnés à ce sujet dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) R. E. MARKER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2242.

(2) M. E. WALL et coll., *J. biol. Chem.*, 198, 1952, p. 533-543.

(3) G. BERTRAND et P. THOMAS, *Guide pour les manipulations de Chimie biologique*, Paris, 1912, p. 95, et M. FRÈREJACQUE, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 695.

(4) M. FRÈREJACQUE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 1949, p. 1510-1513.

(5) T. TSUKAMOTO et coll., *Pharm. Bull.* (*Japon*), 4, 1956, p. 35-42.

(6) W. KLYNE, *Biochem. J.*, 47, 1950, p. XLI.

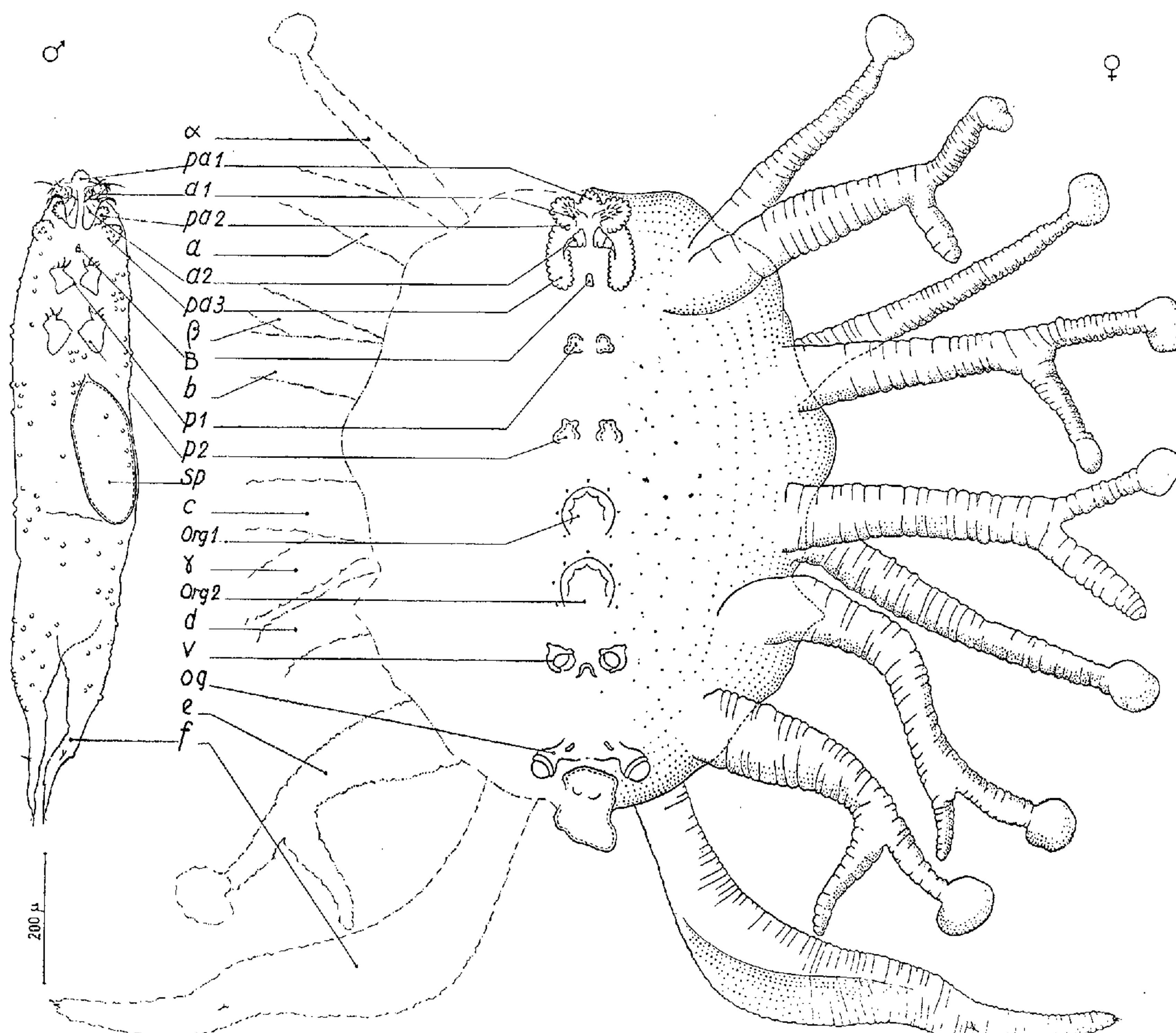
(*Laboratoire de Chimie appliquee aux corps organisés du Muséum d'Histoire Naturelle.*)

ZOOLOGIE. — *Le dimorphisme sexuel de* Linaresia mammillifera *Zulueta* 1908, *Copépode parasite de l'Octocoralliaire* Muricea chamæleon *von Koch*. Note de MM. **YVES BOULIGAND** et **CLAUDE DELAMARE-DEBOUTTEVILLE**, présentée par M. Louis Fage.

Linaresia mammillifera Zulueta est la seule espèce connue d'un genre créé par Antonio de Zulueta en 1908 (1), genre dont la femelle était restée inconnue jusqu'à ce jour. De nombreux *Muricea chamæleon* ont été récoltés durant l'été dernier au cours d'un dragage effectué par le *Professeur Lacaze-Duthiers* au large du Cap Creus en Espagne. Outre de nombreux *Lamippe setigera* Zul. et *L. parva* Zul., quelques mâles de *Linaresia* ont été trouvés en compagnie de spécimens extraordinaires qui sont, en définitive, les femelles de cette espèce. Les dessins ci-joints explicitent les différences les plus frappantes entre les deux sexes.

Le corps de la femelle, globuleux, grossièrement ellipsoïdal (1100 μ de long et 750 μ de large) est à peu près aussi épais que large. Des prolongements cylindro-coniques pairs, aussi longs en moyenne que la largeur du corps, sont issus des régions ventro-latérales; ces ramifications, dont le diamètre décroît distalement, présentent des plis et des bourrelets annulaires très serrés (l'animal étant fixé au formol). Cinq paires de ramifications (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*), régulièrement ordonnées le long du corps (*a* étant la ramification la plus céphalique), sont bifurquées sur le dernier quart de leur longueur, l'une des bifurcations se terminant par un renflement sphérique tandis que l'autre, sans terminaison spéciale, est à peu près à angle droit de la précédente. Trois paires de ramifications (α, β, γ) attachées

au corps latéralement contre *a*, *b* et *c*, se terminent également par un renflement. Au milieu de la face ventrale on distingue, de l'avant vers l'arrière : un massif impair de papilles (*pa* 1), une paire d'antennules (*a* 1), une paire d'antennes (*a* 2); une paire de massifs papillaires latéraux à *a* 1



Linaresia mammillifera Zulueta mâle et femelle. Pour la signification des lettres, consulter le texte; en outre : *org* 1 et *org* 2, organes énigmatiques de la femelle; *sp*, l'un des deux spermatophores du mâle. Les ramifications latérales et les bras furcaux ont été figurés en position morphologique. Normalement les ramifications sont plus ou moins contournées et les bras furcaux sont redressés sur la face dorsale.

et *a* 2 (*pa* 2), un complexe buccal très simplifié (B) encadré par une paire de massifs papillaires latéraux (*pa* 3), deux paires de pattes à deux rames dégénérées (*p* 1 et *p* 2), puis, faisant saillie ventralement, deux formations circulaires impaires, à signification énigmatique, dont on ne connaît l'équivalent chez aucun Lamippide, ni chez le mâle, ni chez la jeune femelle de *Linaresia*; on observe ensuite une paire de vulves ovigères (*v*) très déformées et souvent dissymétriques; puis un telson entre deux tubercules génitaux et une furca (*f*) dont les bras sont normalement repliés sur la face dorsale.

Ces femelles, ectoparasites contrairement aux mâles, logées dans les calices morts, ont une allure de polype qui peut les faire confondre, au premier abord, avec les polypes vivants de l'Octocoralliaire.

Ce dimorphisme sexuel spectaculaire aurait été difficile à interpréter d'une façon non conjecturale, si nous ne possédions par ailleurs les jeunes stades femelles qui font la transition. D'autre part, un travail récent de Mlle Nellie Paterson (2) décrivant *Cucumaricola notabilis*, parasite cœlomique d'une Holothurie du Cap (*Holothuria fraunfeldi* Ludwig), vient à point pour apporter les éléments intermédiaires d'interprétation permettant de mieux comprendre le cas étudié ici. Le *Cucumaricola* a atteint un même niveau de différenciation phylétique dans une lignée qui paraît nettement différente et il semble probable qu'il soit nécessaire, pour recevoir cet autre type très aberrant, de créer une famille nouvelle des *Cucumaricolidæ*. Le grand intérêt du cas que nous signalons aujourd'hui réside dans la réalisation de structures très complexes et d'un dimorphisme sexuel très accusé à l'intérieur d'un groupe dont nous connaissons par ailleurs un grand nombre d'espèces, et qui apparaît dans l'ensemble comme très homogène.

Des publications ultérieures nous permettront de préciser les modalités de cette brusque divergence évolutive.

(1) *Arch. Zool. exp. gén.*, 4e série, 9, n° 1, 1908, p. 23-25.
(2) *Parasitology*, 48, nos 3-4, 1958, p. 269-290.

ZOOLOGIE. — *Sur l'architecture du cerveau d'* Ancistrotermes latinotus *Silvestri et de* A. crucifer Sjöstedt (*Isoptères*). Note (*) de M. **Habib Zuberi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ancistrotermes latinotus Silv. et *A. crucifer* Sjöst. sont deux espèces très voisines qui ont été séparées par Silvestri. Les observations suivantes sont également valables pour les deux espèces.

Le cerveau des Termites a été étudié par Holmgren (1909), Kühnle (1913), von Rosen (1919), Thompson (1916), Hanström (1928-1940), etc. Mais ces auteurs n'ont pas étudié à fond les connections fibrillaires du cerveau. Seul Hanström (1930) a étudié en détail ces connections chez *Termopsis nevadensis*. Mes propres résultats ne concordent pas exactement avec les siens.

La connection n° 5 de la figure 18 décrite par Hanström (1930), reliant les ganglions tritocérébraux à l'aire centrale frontale du protocérébron, forme un chiasma, qui n'existe pas chez *Ancistrotermes*.

Les connections énumérées ci-dessous ne sont ni mentionnées ni dessinées par Hanström dans la figure 18.

1° Une connection entre les lobes optiques et les glomérules antennaires (*fig.* 1, n° 1).

2° Une connection fibrillaire entre les glomérules antennaires et les lobes tritocérébraux (*fig.* 1, n° 2).

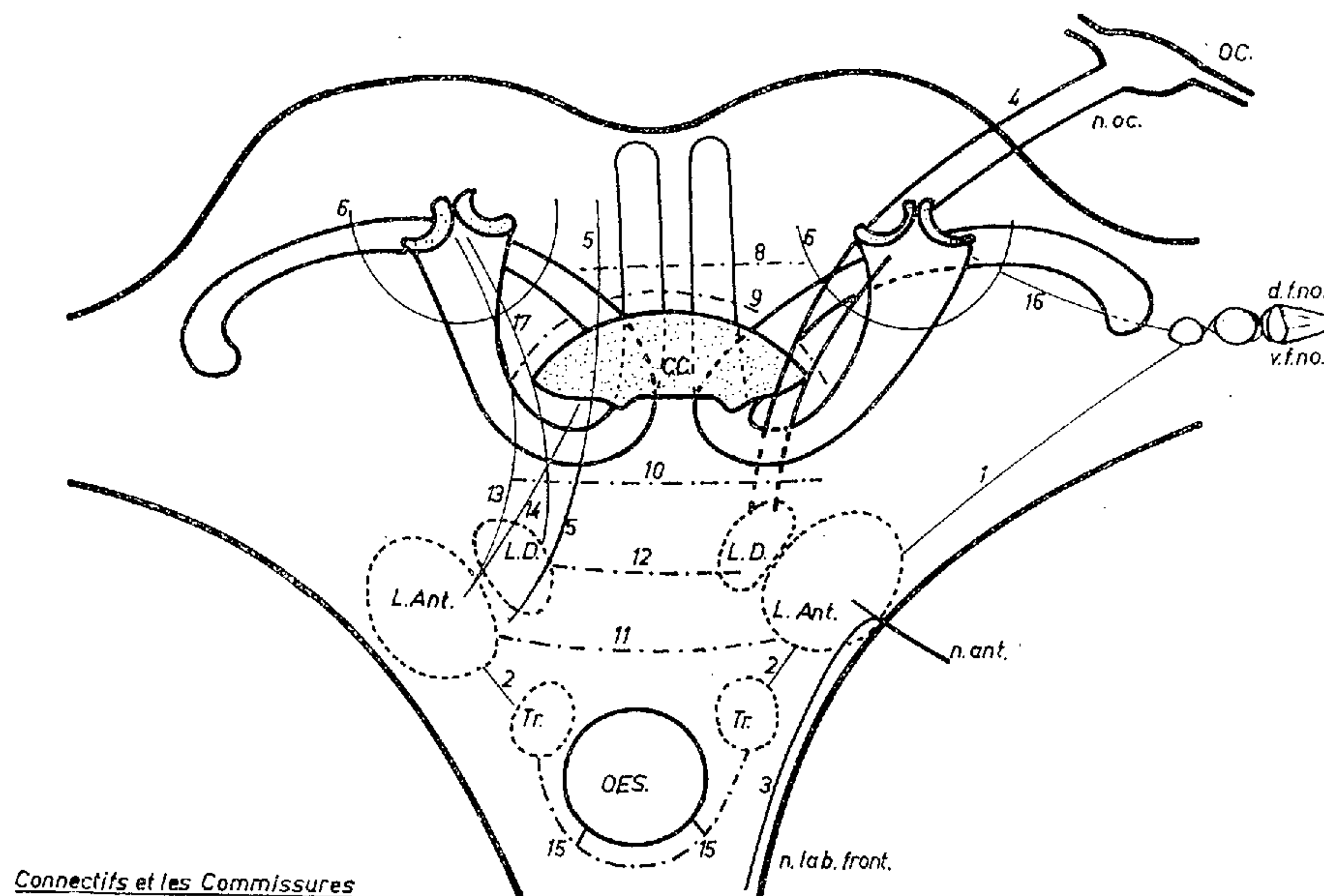


Fig. 1. — C. C., corps central; D. f. no., fibre dorsale du nerf optique; V. f. no., fibre ventrale du nerf optique; L. D., lobe dorsal; L. Ant., lobe antennaire; n. ant., nerf antennaire; n. lab. front., nerf labro-frontal; oc., ocelle; œs., œsophage; Tr., tritocérébron; 1-17 : les connectifs et les commissures.

3° Des connections qui partent de la partie ventrale des glomérules antennaires et traversent les connectifs circum-œsophagiens jusqu'à leur point de contact avec le ganglion sous-œsophagien. Ces fibres sont, en fait, les fibres motrices de la racine ventrale du nerf antennaire (*fig.* 1, n° 3).

4° Les deux nerfs ocellaires épais et courts (les ocelles sont très proches du cerveau) pénètrent dans le protocérébron entre le corps central et la commissure dorsale postérieure (ou commissure cérébrale postérieure) près du cauliculus (branche antérieure de Thompson) (*fig.* 1, n° 4). La plupart des fibres de ces nerfs se perdent dans les grandes cellules rondes situées près du lobe dorsal, mais quelques-unes vont jusque dans les lobes antennaires. Cette liaison entre le lobe antennaire et quelques fibres des nerfs ocellaires n'avait pas été observée jusqu'à présent chez les Termites. Hanström a suivi ces fibres jusqu'à leur point de pénétration entre le corps central et la commissure dorsale postérieure, mais il ne les a pas décrites au-delà.

Jawlowski (1948) a décrit le nerf antennaire chez *Vespa germanica* L. comme constitué de fibres provenant du nerf ocellaire et de fibres provenant du ganglion sous-œsophagien, « there is a direct connection between the antennæ and the ocellar tract and the sub-œsophageal ganglia », c'est-à-dire il y a une relation directe entre l'antenne, le tractus ocellaire et le ganglion sous-œsophagien.

5° Des connections relient les lobes antennaires à la *pars intercerebralis* (*fig.* 1, n° 5). Ces fibres existent dans toutes les castes d'*Ancistrotermes*, y compris les nymphes des futurs ailés. Elles suivent d'abord le même trajet que celles qui forment le connectif antennaire, mais, très vite, elles s'incurvent dorsalement et rejoignent la *pars intercerebralis*. Là, elles se perdent entre les grandes cellules (*fig.* 1, n° 5).

Ces connections ressemblent aux connections n° 5 (*fig.* 18) de Hanström mentionnées au-dessus. Mais chez *Ancistrotermes*, elles sont certainement issues du deutocérébron et bien qu'elles se rapprochent l'une de l'autre, elles ne se croisent jamais en formant un chiasma.

6° Des fibres formant un arc établissent une connection entre la *calyx exterior* et la *pars intercerebralis* (*fig.* 1, n° 6).

7° Les nerfs optiques sont très développés. Ils présentent deux paquets de fibres plus apparents et plus remarquables que les autres, l'un dorsal, l'autre ventral (D. f. no., V. f. no.). Ces deux masses de fibres visiblement plus grosses que les autres n'ont pas été mentionnées par les auteurs précédents.

Von Rosen (1919), qui a étudié les yeux composés de *Reticulitermes lucifugus* et *Calotermes flavicollis*, ne mentionne pas ces fibres; il ne les indique pas non plus sur ses figures. Hanström (1930) ne les mentionne pas non plus chez le *Termopsis nevadensis* Holmgr.

Les connections énumérées ci-dessous concordent avec les descriptions données par Hanström :

1° Une commissure transversale antérieure ou pont antérieur (commissure cérébrale supérieure de Viallanes) joint les deux parties antérieures du protocérébron (*fig.* 1, n° 8).

2° Une autre commissure, située sous la précédente, forme un U renversé (∩) au-dessus du corps central (*fig.* 1, n° 9).

3° Une commissure ventrale joint les deux parties ventrales du protocérébron (*fig.* 1, n° 10).

4° Une commissure antennaire relie les deux glomérules antennaires (*fig.* 1, n° 11).

5° Une commissure joint les lobes dorsaux (*fig.* 1, n° 12). Hanström a réuni ces trois dernières commissures (3°, 4° et 5°) en une commissure ventrale composée.

6° Une connection fibreuse joint le lobe olfactif à la partie médiane

du *calyx*. C'est le tractus olfacto-globulosus des auteurs anciens (*fig.* 1, n° 13).

7° Une connection relie les corps centraux aux glomérules antennaires (*fig.* 1, n° 14).

8° Un connectif tritocérébral passe sous l'œsophage (*fig.* 1, n° 15).

9° Une connection joint le lobe optique interne au *calyx* externe (*fig.* 1, n° 16).

10° Une connection relie le ganglion secondaire à la partie centrale du *calyx* (*fig.* 1, n° 17).

(*) Séance du 5 janvier 1959.

BIBLIOGRAPHIE.

HOLMGREN, *I. Kungl. Sv. vet. Akad. Hdl.*, 44, n° 3, 1909.
KÜHNLE, *Jena. Z. Naturwiss*, 50, 1913.
V. ROSEN, *Zool. Jb., Abt. Anat.*, 35, 1913.
THOMPSON, *J. Comp. Neur.*, 23, 1913 et 26, 1916.
HANSTRÖM, *Z. Morph. u. Ökol.*, 19 Bd., 1930.
HANSTRÖM, *Kungl. Sv. vet. Akad. Hdl*, 18, *n°* 8, 1940.
JAWLOWSKI, *Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska*, Lublin (C)$_3$, 1948.

PHYSIOLOGIE. — *Physiologie du cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle.* Note de M. **J. André Thomas**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La membrane pulmonaire artificielle est comparable à la membrane pulmonaire vivante. Les conditions sont simplifiées au point que les aides du chirurgien ne font, normalement, pas d'erreur de préparation ; il en est de même des manœuvres opératoires. Nos opérations en équipe se poursuivent sans accident, avec réveil rapide, même si le temps d'ouverture du cœur humain adulte est de l'ordre de trois quarts d'heure.

Le modèle chirurgical 1958 [1] a permis d'effectuer de nombreuses mesures, dans le service de M. de Gaudart d'Allaines : les chiffres ainsi accumulés autorisent à tirer quelques conclusions sur la physiologie du cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle. Un Mémoire physiologique sera publié ailleurs.

L'appareil 1958 (*fig.* 1) réunit en un seul bloc de 1,25 × 0,60 m, silencieux et transportable, tous les mécanismes nécessaires à l'établissement d'une circulation extracorporelle selon les normes qui ont été atteintes en 21 ans de recherches : débit sanguin supérieur à 6 l/mn, saturation en oxygène voisine de 98-100 %, toutes les autres conditions restant pratiquement physiologiques, comme l'établissent les mesures et les résultats opératoires. Le cycle dans lequel le sang est engagé demeure

physiologique, parce que la membrane pulmonaire artificielle fonctionne physiologiquement.

Physiologie de l'oxygénateur à membrane pulmonaire artificielle. — Nous ferons deux remarques préliminaires. Dans toute la série des Vertébrés, l'appareil respiratoire n'admet pas de contact direct entre l'air et le sang : tous les systèmes artificiels qui ne respectent pas cette donnée ne sont pas physiologiques. Les tentatives d'oxygénation du sang par diffusion de l'oxygène gazeux à travers une paroi plastique n'ont pas abouti, en ce qui concerne la pratique chirurgicale, par suite de l'insuffisance du débit.

Je rappellerai que la membrane pulmonaire artificielle est constituée par un cylindre de « nylon », résistant, tendu sur un rotor et enduit de silicone, dans des conditions strictement définies : mais cette membrane ne fonctionne comme un poumon, à grand rendement, que parce que l'oxygène la traverse à l'état dissous dans un tampon phosphaté à pH 7,4 (2). Un aérosol d'oxygène et de tampon salin est lancé dans l'enceinte du cylindre tournant, limitée par la membrane; l'aérosol se condense à l'intérieur du cylindre et une couche liquide reste plaquée par la force centrifuge contre la face intérieure de cette membrane. Celle-ci est donc garnie d'une couche de tampon que doit d'abord traverser l'oxygène sous pression.

L'excès d'oxygène et de tampon est éjecté automatiquement du rotor par un échappement à ouverture calibrée, celle-ci définit la pression dans ce rotor, en fonction du débit d'admission d'oxygène et de la perméabilité de la membrane. L'établissement d'une pression juste suffisante, de l'ordre de 100 à 300 mm d'eau, évite de provoquer une certaine hémolyse par hyperoxygénation, ce qui nous est arrivé parfois avant l'obtention des courbes d'étalonnage. Avec ce dispositif, par exemple, l'hémolyse traumatique opératoire, au débit de 4,500 l/mn peut être de 42 mg pour 100 ml; d'autre part celle du sang de récupération coronaire peut n'être que de 53 mg : ce sang coronaire est donc tout à fait utilisable. Le réglage de l'oxygénateur se ramène, simplement, à porter à des grandeurs définies le débit d'oxygène et la vitesse de rotation de la membrane, de façon à augmenter la surface fonctionnelle de celle-ci.

L'enduction de la membrane par 800 ml d'une solution de silicone à 30 % dans l'éther, se fait automatiquement, sans aléas, en moins de 1 mn et demie, à l'aide d'un instrument rotatif dit : gouttière à enduction; de la sorte, les limites de perméabilité de la membrane sont toujours les mêmes. Après séchage, le film de silicone dur est amolli par une mince couche de silicone pâteux antimousse, passée au pinceau. La membrane est préparée facilement avant chaque opération et jetée après, son prix de revient étant relativement peu élevé.

Les micropores du film de silicone tendu sur le « nylon » se remplissent de sérum tamponné, mais celui-ci, à pression convenable, ne filtre pas à

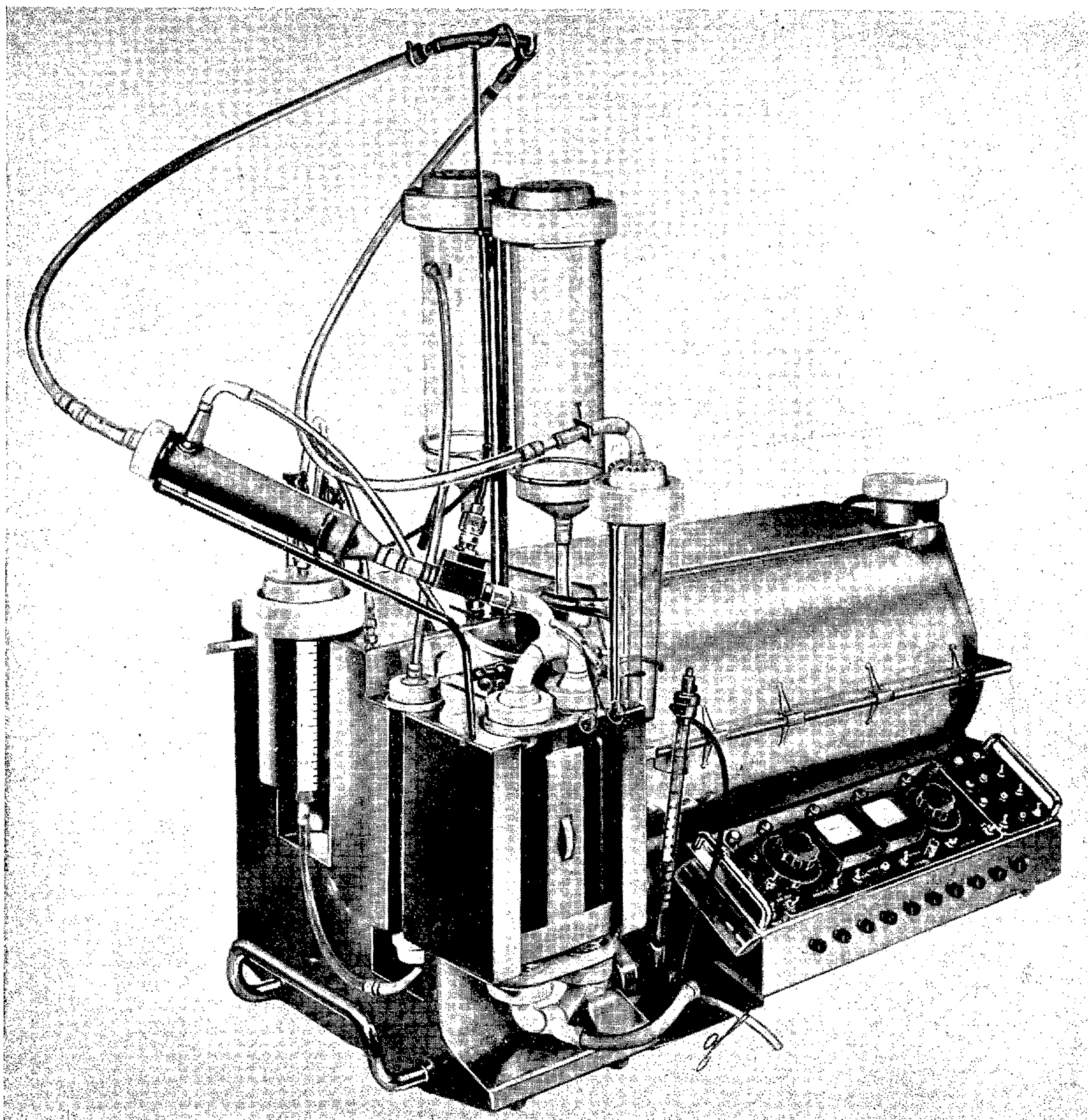


Fig. 1. — Le cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle.

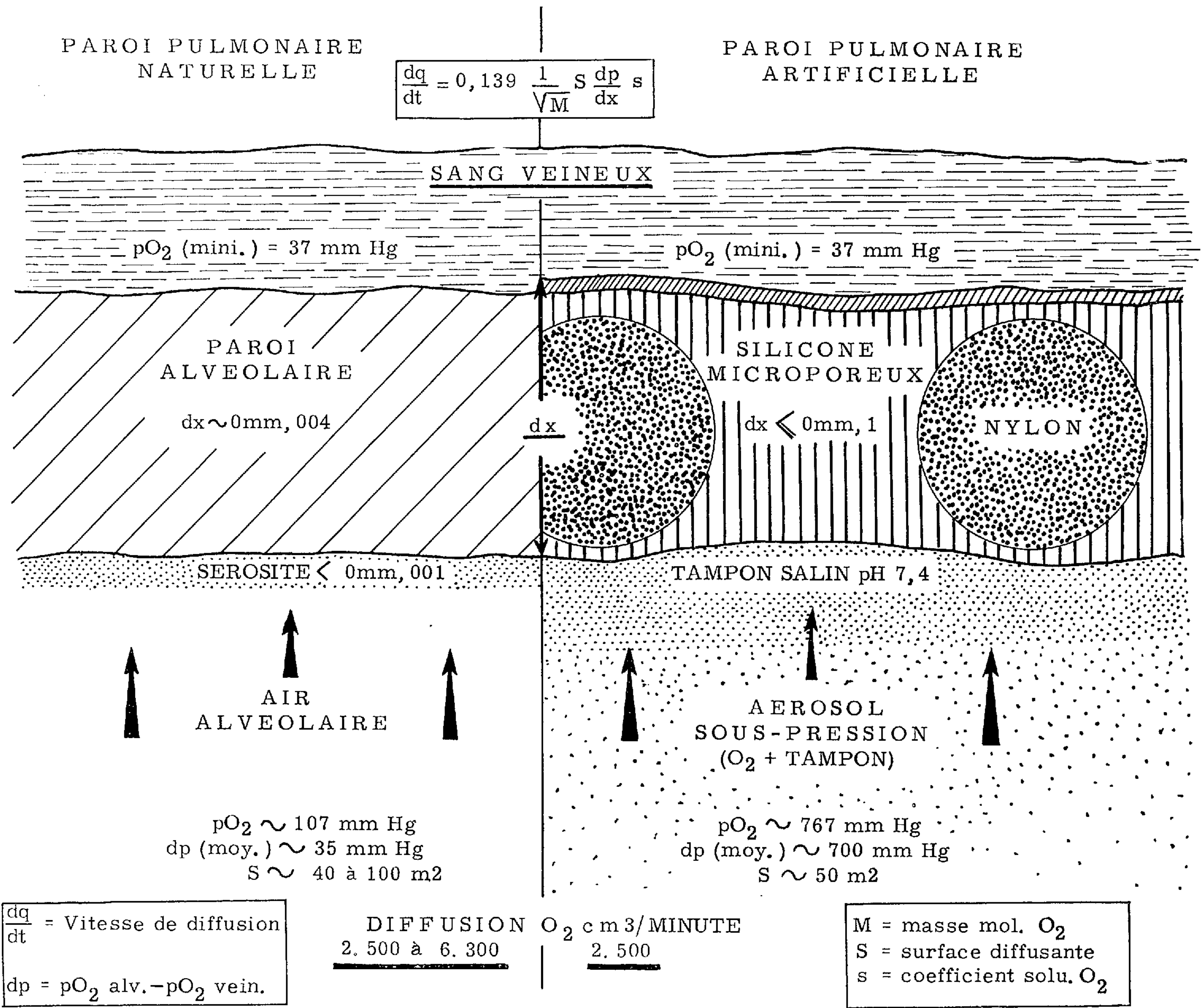


Fig. 2. — Schéma de la comparaison de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la paroi pulmonaire naturelle et la paroi pulmonaire artificielle. Les deux parois sont figurées à la même épaisseur.

travers la membrane, il est maintenu dans les micropores par les forces de cohésion. Par contre, le tampon constitue le véhicule des molécules d'oxygène : ce gaz dissous diffuse seul à travers la membrane; celle-ci cède donc l'oxygène au sang veineux qui la recouvre et qui s'hématose aussitôt. Tout se passe comme s'il n'y avait pas échange entre le tampon lui-même et le sang, mais comme si ce tampon salin assurait uniquement la continuité de la phase liquide avec le plasma sanguin. Inversement, dans ces conditions, le tampon n'extrait rien du sang. Ainsi, l'hématose s'opère physiologiquement à la surface de la membrane, à la pression atmosphérique, sans qu'il se forme de microbulles gazeuses, l'anhydride carbonique s'éliminant librement.

Comparons la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la paroi pulmonaire humaine et la membrane artificielle, considérées toutes deux comme ayant une perméabilité continue, en appliquant la formule de Fick-Zunzt-Lœwy. Le schéma montre les homologies de fonctionnement. Nous attribuerons à la paroi alvéolaire l'épaisseur classique d'environ 4 μ (3) et une surface soit de 40 m², d'après les calculs faits sur modèles (4), soit de 100 m² d'après des estimations histologiques, et à la paroi artificielle une épaisseur 25 fois plus grande soit 0,1 mm (8 à 10/100) et une surface de 50 m². D'un côté, l'air alvéolaire est à la pression atmosphérique (d_p moyen environ 35 mm de Hg), de l'autre l'oxygène pur a une pression supplémentaire de 100 mm d'eau (d_p moyen environ 700 mm de Hg). Le calcul montre que la diffusion théorique de l'oxygène est, par minute, de 2 500 à 6 300 ml pour la paroi vivante selon la valeur prise pour S, et de 2 500 ml pour la membrane artificielle. Ce chiffre élevé permettrait théoriquement d'hématoser de 40 à 50 l de sang veineux par minute. Le résultat est assez peu différent si la pression d'oxygène dans le rotor varie entre 100 et 300 mm d'eau.

Deux remarques sont encore nécessaires. Si l'enduction de la membrane est volontairement trop poussée, la perméabilité à l'oxygène dissous est nulle : dans ce cas, l'hématose ne se fait pas, car la membrane est insuffisante pour fonctionner comme oxygénateur par étalement en surface aux débits considérés. Si l'enduction au silicone est supprimée, de même que la projection d'aérosol, et si la membrane de « nylon » est seulement recouverte d'antimousse, il se produit, aux régimes habituels, avec l'oxygène gazeux et non dissous, une écume sanglante abondante.

Hémodynamique. — L'expérience montre que le débit pulsatile, en accord avec la physiologie classique, depuis Marey, est préférable. De plus, nous constatons qu'un débit de sang très élevé, au moins égal au débit de base, convient à l'organisme humain pendant la circulation extracorporelle : loin de constituer, comme on le croyait, une aggression dangereuse, il assure, sans pharmacodynamie spéciale, *si toutes les autres condi-*

tions restent physiologiques, des résultats bénéfiques. Nous avons utilisé un débit égal ou supérieur à 6 l/mn chez l'homme de 70 kg, avec les meilleures suites opératoires. Il ne semble pas que de tels chiffres aient été jamais atteints. La pompe cardiaque est pourvue d'une autorégulation électronique du débit artériel, qui porte sur le volume systolique, que la fréquence des pulsations soit basse ou élevée.

Stérilité. — La stérilisation à l'ozone seul a parfois été incomplète, laissant occasionnellement subsister quelques bactéries banales, non virulentes. Nous avons mis au point une méthode rapide qui assure la stérilité de l'appareil, sans matériel spécial, à la température du laboratoire : celle-ci est possible parce que l'ensemble forme un système plastique clos, résistant à l'ozone et protégé bactériologiquement. Nous vaporisons en 3 mn, 10 g d'oxyde d'éthylène directement dans l'oxygénateur et 10 g dans le circuit général, puis nous faisons passer l'ozone pendant 1 h. L'appareil reste bactériologiquement stérile et les hémocultures opératoires ne poussent pas.

(1) J. André Thomas, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1084.

(2) E. Hayes, D. Morse, W. Jamison et C. P. Bailey, ont fait un oxygénateur à surface, en « nylon », mais n'ont pas trouvé ce principe. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 89, 1955, p. 413.

(3) Les chiffres beaucoup plus faibles fournis par la microscopie électronique, donc à sec, donnent une vitesse de diffusion beaucoup trop grande.

(4) Aloys Muller, *Helv. Physiol. Acta*, 3, 1945, p. 203.

(Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne
Hôpital Broussais, Service du Professeur F. de Gaudart d'Allaines.)

PHYSIOLOGIE. — *Influence du tamponnement du gaz carbonique sur les catécholamines du sang au cours de l'hypercapnie.* Note de M. **Gabriel G. Nahas** (1), présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

L'administration intraveineuse de 2-amino-2 (hydroxyméthyl) 1.3-propane diol tamponne le CO_2 produit par un chien maintenu en apnée en milieu oxygène pendant 60 à 80 mn. Dans ces conditions de « neutralité biologique » qui se traduit par le maintien d'un pH normal, il n'y a pas de stimulation mesurable du système sympatho-surrénalien et la fonction circulatoire n'est pas altérée.

L'effet déprimant de l'hypercapnie sur la fonction cardiaque évident sur le cœur isolé (2) est compensé chez l'animal intact par une stimulation du système sympatho-surrénalien (3).

Mais les mécanismes de l'action déprimante de l'hypercapnie, et de la stimulation du système sympatho-surrénalien restent à préciser : augmentation du CO_2 ou élévation de la concentration des H^+ ?

Afin de répondre à cette question nous avons étudié 14 chiens en apnée

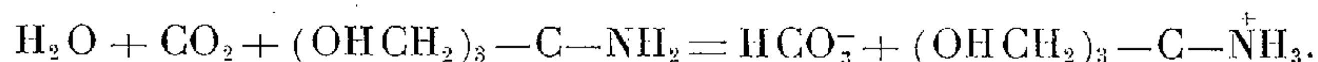
en milieu oxygène, chez lesquels une substance tampon permettait de maintenir le pH constant alors que le CO_2 s'accumulait.

L'apnée en milieu oxygène est produite chez l'animal par l'administration de barbiturique ou de substance curarisante après une période de « dénitrogénation » au cours de laquelle l'animal est ventilé en circuit ouvert avec de l'oxygène pur pendant au moins une heure. Pendant l'apnée, la trachée de l'animal est en communication avec un spiromètre rempli d'oxygène pur. Dans ces conditions, l'oxygénation du sang est maintenue, mais le CO_2 s'accumule.

Après les premières observations faites par Hirsch (1905) ([4]) sur le Lapin, Draper et Whitehead (1944) ([5]), Binet et Strumza (1947) ([6]), expérimentant sur le Chien, décrivirent la chute du pH sanguin artériel qui, au bout de 45 mn, s'abaisse aux environs de 6,60 et l'augmentation de la pression partielle du CO_2 dans le sang artériel (pa CO_2) qui dépasse 300 mm Hg. Holmdahl (1956) ([7]) observa, après une heure d'apnée, que le CO_2 plasmatique total atteint 41 mM/l et les HCO_3^- 31 mM/l, le rapport HCO_3^-/H_2CO_3 tombant de 20 à 3 et la saturation du sang artériel en O_2 s'abaissant aux environs de 50 %. La kaliémie s'élève de 2 à 3 méquiv/l.

Dans ces préparations, l'effet déprimant de l'hypercapnie sur le système circulatoire se traduit par une bradycardie progressive (Nahas, 1956) ([8]), et une vasodilatation de la circulation cérébrale avec élévation de la pression intracranienne (Goldensohn, 1951) ([9]) et après 45 mn d'apnée par un effondrement de la tension artérielle. La stimulation du système sympatho-surrénalien se traduit par une augmentation primitive de la tension artérielle qui s'élève dans les 2 mn suivant l'apnée (Nahas et L'Allemand, 1956) ([10]) et par une anurie complète (Kopecki, 1952) ([11]).

Nous avons montré ([12]) que l'administration intraveineuse d'une solution de 0,33 mole de 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propane diol au taux de 1 ml/kg/mn tamponne le CO_2 produit par un chien au cours de l'apnée en milieu oxygène. La réaction suivante se produit :

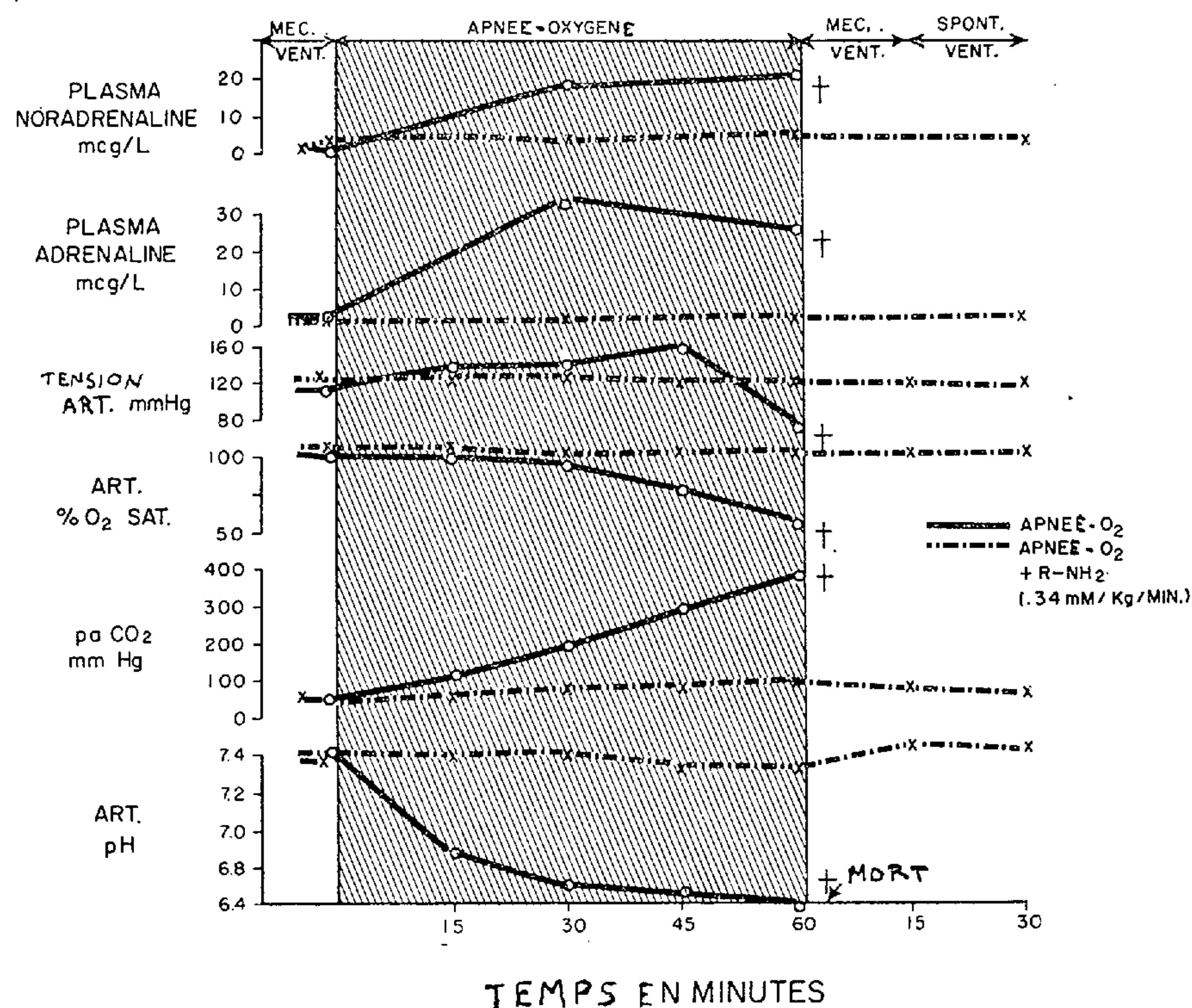


$$H_2O + CO_2 + (OHCH_2)_3-C-NH_2 = HCO_3^- + (OHCH_2)_3-C-\overset{+}{N}H_3.$$

Dans ce cas, le pH est maintenu constant ($\pm$ 0,1 unité) pendant toute la durée de l'apnée. Après une heure la pa CO_2 atteint 84 mm Hg, le CO_2 plasmatique total, 52,9 mM/l et les HCO_3^- 50,1 mM/l. Tension artérielle et pression intracranienne ne changent pas, la kaliémie ne se modifie pas et la diurèse est maintenue; de 18 à 28 % du CO_2 produit au cours d'une heure d'apnée est éliminé dans les urines, principalement sous forme de bicarbonate d'amine. Les 12 animaux d'expérience survécurent après avoir été maintenus en apnée pendant 60 à 80 mn.

Dans une seconde série d'expériences, les catécholamines furent mesu-

rées dans le sang circulant par la méthode fluorométrique de Weil-Malherbe et Bone ([13]). On observa que chez 3 animaux témoins les taux de noradrénaline et d'adrénaline dans le sang artériel s'élevèrent après une heure d'apnée, de 0 à 23 et 27 mcg/l respectivement. Chez 3 animaux auxquels on administra l'amine tampon comme précédemment on ne put mettre en évidence de catécholamine dans le sang circulant au cours de l'apnée (*fig.* 1).



Dans ces cas avec le maintien d'un pH normal, il n'y eut pas de stimulation mesurable du système sympathosurrénalien, malgré une augmentation de la pa CO_2 au-dessus de 80 mm Hg.

L'organisme peut donc tolérer avec un minimum de perturbations physiologiques un taux de CO_2 plus de deux fois supérieur à la normale lorsque ses deux formes HCO_3^- et H_2CO_3 sont maintenues dans les proportions normales de 20 pour 1, ce qui assure le maintien de la concentration des ions hydrogènes au niveau physiologique et la « neutralité biologique » du milieu intérieur.

(1) Institut de Recherches Walter Reed, Washington.
(2) G. G. Nahas et H. M. Cavert, *Amer. J. Physiol.*, 190, 1957, p. 483.
(3) W. O. Fenn et T. Asano, *Amer. J. Physiol.*, 185, 1956, p. 567.
(4) H. Hirsch, *Dissertation*, Giessen, 1905.

([5]) W. B. Draper et R. W. Whitehead, *Anesthesiology*, 5, 1944, p. 262.
([6]) L. Binet et M. Y. Strumza, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 12.
([7]) M. H. Holmdahl, *Acta Chir. Scand.*, Suppl., 212, 1956.
([8]) G. G. Nahas, *Amer. J. Physiol.*, 187, 1956, p. 302.
([9]) E. Goldensohn, R. W. Whitehead, T. M. Parry, J. N. Spencer et R. F. Grover, *Amer. J. Physiol.*, 165, 1951, p. 334.
([10]) G. G. Nahas et H. L'Allemand, *J. Appl. Physiol.*, 8, 1956, p. 468.
([11]) F. Kopecki, C. Rayburn, W. B. Whitehead et R. W. Draper, *Amer. J. Physiol.*, 168, 1952, p. 131.
([12]) G. G. Nahas, *Science* (sous presse).
([13]) H. Weil-Malherbe et A. D. Bone, *Biochem. J.*, 51, 1952 *a*, p. 311.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Les structures annexes des organes photogènes de* Maurolicus pennanti *Walbaum (Téléostéen Maurolicides).* Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cellules du réflecteur des photophores de *Maurolicus pennanti* sont hautement spécialisées dans l'accumulation de guanine. La zone fibrillaire distale, très polymorphe, pourrait être considérée comme un mécanisme d'accommodation du corps gélatineux ou lentille.

Des données histochimiques précédemment exposées ([1]) incitent à attribuer aux cellules lumineuses et aux cellules de la zone lentiforme des photophores de *Maurolicus pennanti* le rôle essentiel dans le phénomène de bioluminescence. Bien qu'étant de ce fait des structures annexes, le réflecteur, la couche pigmentaire, le corps gélatineux et la zone fibrillaire distale possèdent des particularités cytologiques et histochimiques dignes d'être analysées.

1. *Le réflecteur* forme, comme chez beaucoup de *Gonostomidæ* et de *Sternoptychidæ*, la paroi épaisse de l'enceinte contenant les cellules lumineuses. Il est constitué de cellules superposées, très allongées, dont la longueur atteint 60 μ; chacune possède un très long noyau (40 μ), filliforme, sinueux. En coupe transversale le contour de ces cellules est hexagonal, et elles sont strictement jointives; la réaction de Feulgen ne révèle du noyau qu'un anneau cortical aplati, fréquemment incisé d'un sillon médian; certaines cellules contiennent un filament axial Feulgen-négatif qui semble être un prolongement du noyau. Les cytoplasmes ne contiennent qu'un rare chondriome orienté selon l'axe des cellules; ils restent négatifs après toutes les réactions histochimiques qui leur ont été appliquées sur coupes à la paraffine. Mais sur ces coupes les parois des cellules sont chargées d'un grand nombre de spicules uniaxes, dont l'ensemble confère un aspect vert et nacré au réflecteur sur l'animal vivant. Les spicules sont fortement biréfringents; ils sont solubles dans les bases et les acides miné-

raux, ainsi que dans les aluns; de plus, ils réduisent le ferricyanure de potassium en ferrocyanure. Ces caractères sont ceux de la guanine. La recherche du fer et celle du calcium sont négatives à leur niveau et ils sont pauvres en cendres.

2. Extérieurement par rapport aux photophores, le réflecteur est doublé d'une *couche pigmentaire* formée de quelques gros mélanophores reposant sur une assise riche en mucopolysaccharides neutres. L'opacité et la concentration variable d'un échantillon à l'autre des grains de mélanine dans les mélanophores suggèrent le rôle d'écran opaque de la couche pigmentaire.

3. *Le corps gélatineux* apparaît sur le vivant sous l'aspect d'une grosse goutte hyaline, réfringente, aisément déformable, qui coiffe distalement le corps lentiforme. Il est formé de cellules disposées en ellipses concentriques, apparemment riches en eau, d'où leur mauvaise conservation; leurs noyaux sont discoïdes. Les cellules sont chargées d'un glucide oxydable en 1.2-glycol, qui a un caractère de mucopolysaccharide acide surtout marqué à la périphérie de l'organe. En outre, le corps gélatineux contient des lipides décelables par le noir Soudan B. L'abondance de ces composés peut expliquer la réfringence du corps gélatineux. Avec Mangold ([2]), il est donc plausible de le considérer comme la lentille de l'organe photogène.

4. L'individualité de la zone fibrillaire distale ne semble pas encore avoir été reconnue ([3]), ([4]). Elle forme un tore bien défini qui sertit le corps gélatineux. Quel que soit le plan de coupe du photophore, la zone fibrillaire apparaît toujours constituée d'une trentaine de fibres, dont on n'observe jamais de sections transversales. Plutôt que d'un faisceau fibrillaire, il s'agirait donc d'une série de lames emboîtées concentriquement. La réaction de Millon, la tétrazoréaction de Danielli prouvent leur richesse en tyrosine et autres amino-acides à fonction phénol. Dans chaque zone fibrillaire, les noyaux, quoique toujours allongés, présentent un polymorphisme remarquable. Mais sutout, d'un photophore à l'autre, les caractères des fibres varient considérablement : leur écartement et leur courbure, dont la concavité est orientée vers le corps gélatineux, sont plus ou moins accentués; le nombre et la taille des vésicules qui parsèment périodiquement les fibres sont variables; enfin un glucide Hotchkiss-positif hydrosoluble est présent en quantité variable entre les fibres.

La topographie et le polymorphisme de la zone fibrillaire distale incitent à formuler l'hypothèse selon laquelle cette zone représenterait un mécanisme d'accommodation du corps gélatineux, c'est-à-dire de la lentille du photophore.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1909.
(2) E. MANGOLD, *Pflüg. Arch. ges. Physiol.*, 119, 1907, p. 583-601.
(3) H. OHSHIMA, *J. Coll. Sc. Tokyo*, 27, 1911, p. 1-25.
(4) J. NUSBAUM-HILAROWICZ, *Résult. Camp. Sc. Monaco*, 58, 1920, 115 pages et 65, 1923, 100 pages.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e, *et Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Dualité des réponses des cellules du centre médian du Thalamus à des stimulations naturelles ou électriques.* Note de Mme **DENISE ALBE-FESSARD** et M. **LAWRENCE KRUGER** (1), présentée par M. Robert Courrier.

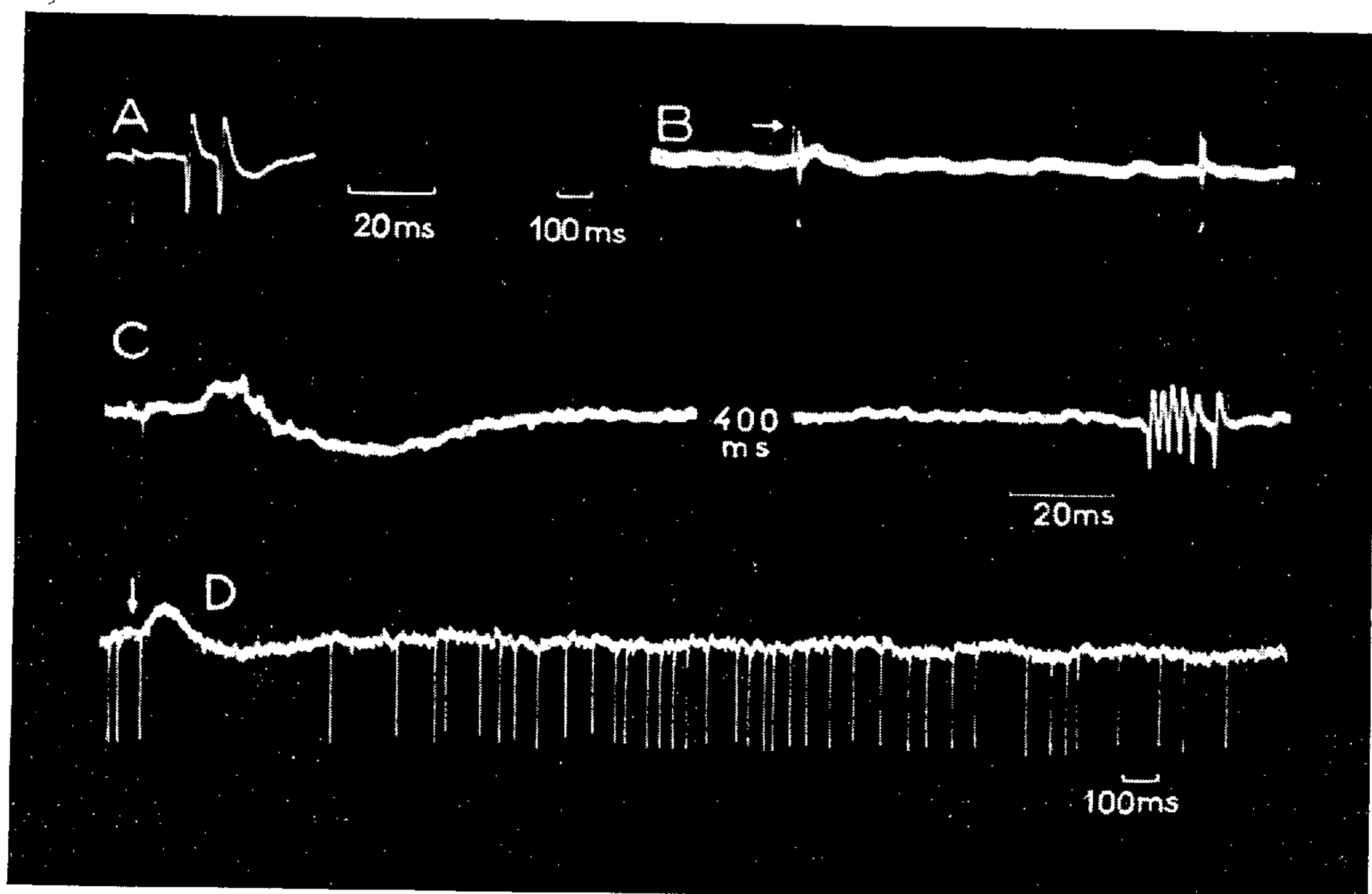
Au niveau du centre médian, Albe-Fessard, Rougeul et Tsouladze (2) ont enregistré chez le Chat des activités unitaires à l'aide de microélectrodes de verre et montré que les cellules de ce noyau peuvent être mises en jeu par la stimulation électrique des téguments. Dans le travail que nous présentons ici, nous avons cherché avec la même technique d'enregistrement quels sont les types de stimulation naturelle capables de provoquer ces réponses. Afin de pouvoir étudier longuement chaque unité rencontrée, nous avons utilisé la chambre étanche mise au point par Oswaldo-Cruz et Aléonard (3) qui permet d'employer les coordonnées stéréotaxiques et évite la destruction rapide par les pulsations cérébrales des cellules abordées par la microélectrode. Une cellule a été considérée comme activée lorsqu'elle a donné régulièrement pour chaque stimulus une réponse efférente constituée par un ou plusieurs potentiels d'action. Nous avons écarté les réponses formées uniquement d'une onde lente synaptique. Nous avons pu étudier 186 unités (8 chats). Parmi celles-ci 35, bien que présentant des activités spontanées, n'ont pu être activées. Les 151 autres répondaient à des stimulations périphériques, électriques ou naturelles.

La stimulation naturelle efficace est une pression brusque appliquée sur la peau (même détachée des tissus sous-jacents), sur la cornée ou sur certains tissus profonds (périoste, enveloppes des articulations). On peut utiliser un instrument de percussion d'assez grande surface, ou plus finement la pointe d'une aiguille. Dans ce dernier cas, l'exploration des surfaces semble montrer une répartition discontinue des points sensibles. La majorité des unités répondait à de telles stimulations provenant de toutes les régions du corps (exceptionnellement, quelques-unes ne répondaient qu'à la stimulation d'une région localisée). A l'inverse, se sont révélées toujours inefficaces les stimulations suivantes : flexion des poils, étirement,

compression ou pincement des muscles, compression ou écrasement progressif des téguments, jeu des articulations.

Un fait frappant est apparu au cours de cette recherche : l'existence de réponses à très longue latence. Voici quelles étaient les modalités de réponse des unités activables, pour des stimulations naturelles brusques ou électriques par choc bref simple :

1° unités (55) ne présentant qu'un type de réponse (groupe d'influx, *fig.* A), à latence brève;



Exemples montrant, à différentes échelles de temps, les quatre types de réponse des cellules du centre médian à un stimulus électrique bref appliqué sur la peau d'un membre. A. Réponse à courte latence (tracé à grande vitesse). B. Réponse double à une stimulation unique (repérée par la flèche). C. Réponse à longue latence, seule présente (tracé à grande vitesse, interrompu pendant 400 ms). D. Réponse se manifestant par une inhibition de l'activité propre préexistante. Réception par électrode intracellulaire; une onde d'hyperpolarisation (raccourcie à cause de la constante de temps de la chaîne amplificatrice) accompagne l'inhibition.

2° unités (32) présentant deux réponses, une à brève latence, identique à la précédente, suivie tardivement d'un second groupe d'influx (*fig.* B);

3° unités (58) ne présentant que la réponse à longue latence (*fig.* C);

4° quelques unités (6) spontanément actives à fréquence élevée ont répondu aux stimulations par une inhibition (*fig.* D).

En mesurant dans les divers cas la latence du premier influx, nous avons obtenu les résultats suivants : pour l'ensemble des réponses à courte latence, lors de la stimulation de l'extrémité des membres, soit antérieurs,

soit postérieurs, la moyenne des latences était respectivement de 19,5 et 24,3 ms. La différence est statistiquement significative et correspond à un chemin spinal approximatif de 250 mm, soit une vitesse intraspinale d'environ 50 m/s. Les premiers influx des réponses à longue latence se présentent après un intervalle qui, pour l'ensemble de nos mesures, est en moyenne de 652 ms. Une trop grande dispersion empêche la différence des latences moyennes correspondant aux stimulations des membres antérieur et postérieur d'être significative; par contre, elle le devient lorsqu'on la détermine à partir d'une seule unité suffisamment stable. Dans un cas particulier (103 réponses d'une même cellule), nous avons obtenu pour la stimulation des membres, soit antérieurs, soit postérieurs, une différence des latences moyennes de 25,6 ms, significative à $P = 0,01$. La vitesse de conduction spinale des influx provoquant ces réponses est donc de l'ordre de 10 m/s, cinq fois plus faible que celle des influx qui provoquent les réponses à courte latence. Des relais synaptiques multiples interposés à la fin du trajet central de ces impulsions doivent être invoqués pour expliquer les longues latences totales.

Si l'on rapproche le fait (non universellement admis) que les faisceaux spino-thalamiques se projettent dans le centre médian de celui de la lente conduction de ces influx et de la nature des stimulations qui les provoquent, on peut songer à la possibilité qu'on se trouve en présence ici d'une activité centrale qui correspond à une certaine forme de la sensibilité douloureuse.

(1) Boursier du National Research Council, U. S. A.
(2) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 573.
(3) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3514.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de lésions hypothalamiques sur la fonction génitale de la Ratte*. Note de MM. **Claude Kordon** et **Denes Bachrach**, présentée par M. Robert Courrier.

Des lésions situées entre les régions antérieure et moyenne de l'hypothalamus, dans une zone délimitée par les noyaux suprachiasmatiques et ventromédians, en bas, et par les noyaux paraventriculaires et dorsomédians, en haut, ont entraîné une hypertrophie ovarienne, avec involution des corps jaunes et prédominance d'œstrus.

Nous avons placé des lésions dans l'hypothalamus de Rattes adultes Wistar de 180 g environ, par une technique d'électrocoagulation à haute fréquence précédemment décrite (1). Le cycle de ces animaux et d'un certain nombre de témoins a été suivi pendant 27 à 43 jours par prélè-

vement quotidien de frottis vaginaux. Quelques animaux ayant servi conjointement à une étude de la fonction corticotrope ont subi une surrénalectomie unilatérale une semaine environ après la lésion hypothalamique; pour voir si cette intervention pouvait à elle seule provoquer une modification des frottis, nous avons suivi également le cycle de cinq animaux témoins surrénalectomisés unilatéralement.

A l'autopsie, le cerveau des animaux lésés a été prélevé et fixé au formol à 10 %, puis coupé à la congélation et traité comme nous l'indiquions dans notre Note précédente. Les ovaires ont été pesés, fixés au Bouin, inclus à la paraffine, coupés à 5 μ et colorés à l'hémalun-éosine.

Nos résultats sont reproduits dans le tableau I.

Chez cinq témoins intégraux et cinq témoins n'ayant plus qu'une surrénale, la durée moyenne du cycle est respectivement de 4,8 jours $\pm$ 0,4 et 4,5 jours $\pm$ 0,4.

Dans un premier groupe, nous avons provoqué une lésion hypothalamique bilatérale inscrite dans un quadrilatère délimité par les noyaux suprachiasmatiques et ventromédians, en bas, et les noyaux paraventriculaires et dorsomédians, en haut, sans que tous ces noyaux soient, dans la règle, complètement détruits. Le foyer de la lésion semble donc surtout avoir touché — outre les neurones disséminés parmi les faisceaux nerveux de cette région —, celles des fibres afférentes à l'éminence médiane qui l'atteignent dans sa partie antérieure. Un animal lésé un peu plus en arrière, et dont les noyaux ventromédians sont entièrement détruits, a également été rangé dans ce groupe.

Sur sept animaux, six présentent une hypotrophie ovarienne marquée due à une involution presque totale des corps jaunes. De nombreux follicules primaires et secondaires et quelques follicules tertiaires sont présents, mais parfois atrétiques. Chez quatre animaux, les frottis révèlent un œstrus prolongé ou permanent; l'éminence médiane d'un cinquième a été partiellement détruite, entraînant ainsi des troubles de la maturation folliculaire et un anœstrus permanent. Le sixième est en diœstrus, alors que la fonction génitale de la septième Ratte est apparemment normale.

Sept autres animaux ayant des lésions centrées soit sur les noyaux dorsomédians, soit sur la zone s'étendant des noyaux dorso- et ventromédians à l'aire postérieure, ou encore sur les noyaux supraoptiques, ont des ovaires pondéralement et histologiquement normaux. Le cycle est normal, avec parfois prédominance de diœstrus, surtout dans les quelques jours qui suivent l'opération.

Enfin, les poids de quatre animaux du premier groupe et d'un animal du deuxième ont subi une augmentation relativement marquée; dans trois cas, cette obésité est associée à une perturbation de la fonction génitale.

Plusieurs auteurs ont observé des troubles sexuels chez le Rat sous l'influence de lésions des régions hypothalamiques qui nous intéressent

TABLEAU 1

N° rat	Lésions	Frottis	Aspect histologique des ovaires	Poids rel. des ovaires (mg p.cent)	Gain de pds après l'opération %	Survie postopératoire (jours)
	5 témoins intégraux	cycle normal (4,8j.±0,4)	normal	30,6±2,0		
	5 témoins surrénalectomisés unilatéralement	cycle normal (4,5j.±0,4)	normal	29,1±2,2		
C 630	Zone délimitée par les N. suprachiasmatiques, ventromédians, dorsomédians et paraventriculaires.	6,2j. ± 0,6	normal	33,5	43,3	34
C 890	Idem (1)	dioestrus prolongé	Restes de vieux corps jaunes. Maturation folliculaire perturbée.	15,2	19,3	34
C 910	Idem	Oestrus permanent	0 corps jaune Qq. follicules kystiques et atrétiques.	15,2	17,3	31
C 990	Idem	Oestrus prolongé	Restes de vieux corps jaunes. 1 follicule mûr	13,2	15,28	27
C 1000	Idem	Oestrus prolongé	Quelques follicules atrétiques	19,9	85,3	35
D 10	Idem	———	0 corps jaune Follicules atrétiques.	8,9	48,6	35
C 400	Région du N. ventromédian, NVM entièrement détruit.	Oestrus prolongé	0 corps jaune Follicules atrétiques.	13,3	39,5	27
C 480	région du N. dorsomédian NDM entièrement détruit	cycle normal (4,0j.±0,5)	normal	24,6	22,3	43
C 920	Idem	dioestrus postopératoire, puis normal	normal	22,2	11,0	35
C 940	Idem	Idem	Granulosa épaissie	32,4	38,7	35
C 620	N. supraoptiques entièrement détruits.	dioestrus permanent	normal Qq. follicules atrétiques.	27,0	31,7	33
C 370	Lésion légèrement plus dorsale comprise entre les N. ventromédians et dorsomédians et l'aire postérieure	dioestrus postopératoire, puis normal	corps jaunes raréfiés.	37,0	8,0	27
C 380	Idem	Oestrus long, puis normal	normal	21,8	26,2	29
C 560	Idem	cycle normal (4,5j.±0,5)	normal	33,3	-6	33

(1) Eminence médiane détruite.

ici. Greer [2] signale un œstrus permanent chez des animaux dont la partie de l'hypothalamus comprise, de chaque côté, entre les noyaux supraoptique et paraventriculaire a été détruite. Hillarp [3] et Flerko [4],

après des lésions de la région paraventriculaire, ainsi qu'Alloiteau ([5]) après destruction de l'hypothalamus antérieur, obtiennent le même résultat. La destruction des noyaux ventromédians permet à Hetherington et Ranson ([6]) de noter une atrophie complète des corps jaunes; Barrnett et Mayer ([7]), dans les mêmes conditions, observent un blocage du cycle en œstrus. En revanche, Desclaux et Soulairac ([8]) n'observent aucun trouble génital, chez le mâle, après destruction de la région des noyaux ventromédians; ces auteurs relèvent d'autre part qu'il n'y a pas forcément corrélation entre l'obésité et l'atteinte de la fonction gonadotrope consécutives à des lésions hypothalamiques.

Il semble que l'accord soit à peu près général pour localiser dans la zone que nous avons décrite ci-dessus, c'est-à-dire à la limite des aires antérieure et moyenne, des structures impliquées dans les régulations hypothalamo-hypophysaires gonadotropes; cependant, la destruction complète des noyaux qui bordent cette zone ne paraît pas toujours nécessaire à l'abolition de ces régulations. Une étude plus approfondie des centres et des faisceaux descendants de cette région permettra peut-être de résoudre une partie des contradictions que laissent encore subsister les méthodes fondées sur les lésions hypothalamiques.

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2462.
([2]) M. A. Greer, *J. Clin. Endocr.*, 11, 1951, p. 785-788.
([3]) N. Hillarp, *Act. Endocr.*, 2, 1949, p. 11-23.
([4]) B. Flerko, *Act. Morph. Ac. Sc. Hung.*, 4, 1954, p. 475-492.
([5]) J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 223.
([6]) Hetherington et Ranson, *Anat. Rec.*, 78, 1940, p. 149.
([7]) Barrnett et Mayer, *Anat. Rec.*, 118, 1954, p. 374.
([8]) Desclaux et Soulairac, *C. R. Ass. Anat.*, 51, 1947, p. 148.

(*Laboratoire d'Histophysiologie, Collège de France, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Culture* in vitro *de fragments d'endomètre de Lapine.*

Note de M. **Jean-Marie Meunier**, présentée par M. Robert Courrier.

Des fragments d'endomètre, prévelés chez la Lapine à différents moments de la progestation ou de la pseudo-grossesse, placés en culture organotypique sur un milieu enrichi ou non en plasma homologue, survivent au moins deux semaines et répondent à des stimulus hormonaux œstrogènes ou progestatifs.

Différents travaux concernent l'explantation et la culture de fragments de la paroi utérine, ou de l'endomètre isolé. Cron et Gey ont étudié l'endomètre humain. J. Verne a obtenu la croissance de lames épithéliales à partir de fragments de muqueuse utérine de Ratte. Zemkowa ayant prélevé la dentelle utérine de la Lapine à divers moments de la

grossesse et du post-partum, observe une croissance cellulaire épithéliale, polymorphe, avec l'apparition d'éléments géants polynucléés. Ces auteurs ont, dans tous les cas, utilisé la méthode de culture en goutte pendante, qui ne conserve pas la structure complexe des fragments explantés, mais aboutit à un déséquilibre entre la croissance des formations épithéliales et conjonctives prélevées ensemble au niveau de l'endomètre.

La méthode de culture organotypique selon E. Wolff permet, au contraire, d'étudier l'évolution de l'épithélium de surface, du chorion sous-jacent avec ses formations glandulaires, dans diverses conditions de milieu.

Technique expérimentale. — Le milieu de culture standard utilisé est préparé comme suit : une solution de gélose à 2 % dans le liquide de Ringer (10 parties) est diluée dans le même volume de solution de Ringer légèrement pénicilliné. On ajoute à cet ensemble 5 parties d'extrait d'embryon de Poulet de 11 jours.

Suivant les séries expérimentales, ce milieu standard est enrichi de plasma (10 parties) de Lapine castrée depuis 3 mois, injectée ou non de benzoàte d'œstradiol avant le prélèvement du sang et la préparation du plasma, à raison de 5 000 U. I. en 5 jours.

Les explants cultivés sur milieu standard enrichi avec du plasma de Lapine castrée, sont mis en contact avec de l'éthinylœstradiol cristallisé, seul ou associé à des cristaux de progestérone.

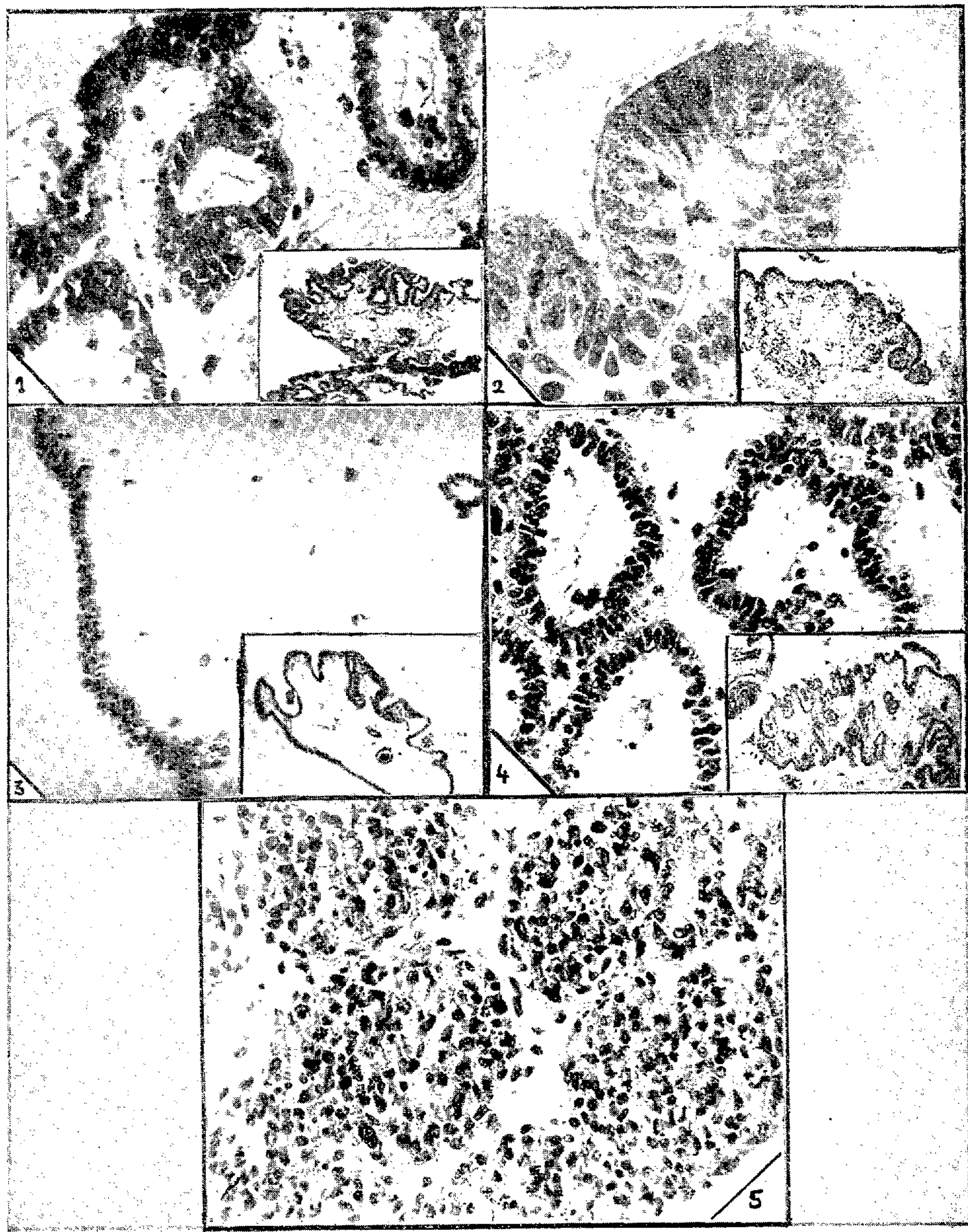
Les fragments d'endomètre sont prélevés par section des replis de la muqueuse d'une corne utérine de Lapine, au 4e, 6e et 7e jour après le coït, fécondant ou non. Les explants de dentelle utérine ainsi obtenus sont placés sur le milieu choisi autant que possible sur la face de section, lavés régulièrement tous les deux jours jusqu'au 14e jour de l'expérience, avec la solution de Ringer contenant quelques gouttes de pénicilline. Un certain nombre de cultures sont fixées à intervalles réguliers et soumises à l'examen histologique.

Résultats obtenus sur 600 *cultures.* — L'endomètre prélevé sur une Lapine au cours de la pseudo-grossesse ou de la progestation, survit *in vitro* quel que soit le moment du prélèvement.

Sur le milieu standard, au 6e jour de l'expérience, les explants sont constitués d'un chorion conjonctif pauvre en cellules contenant des formations glandulaires réduites, dans la lumière desquelles apparaissent des débris cellulaires. L'épithélium de surface qui a tendance à envelopper tout l'explant est constitué de cellules basses, non ciliées, disposées le plus souvent en une seule couche d'éléments mono ou plurinucléés (*fig.* 1). Les cultures dégénérent ensuite rapidement, les cellules épithéliales survivant les dernières, après la lyse totale des éléments du chorion.

Sur milieu standard enrichi avec du plasma de Lapine castrée, les explants survivent deux fois plus longtemps au moins. Au 10e jour de

l'expérience, les fragments cultivés, incomplètement enveloppés d'un épithélium cilié prismatique pseudo-stratifié par endroits et constitué de grandes cellules dont le noyau est en position apicale, renferment un



chorion dont la richesse en cellules décroît avec le temps et au sein duquel les formations glandulaires présentent des signes de dégénérescence, partielle ou totale (*fig.* 2).

L'addition au milieu standard de plasma d'une Lapine castrée et folliculinisée, provoque une « vésiculisation » rapide et précoce des explants. Deux jours après la mise en culture, l'épithélium endométral constitué d'une ou deux assises de cellules aplaties, enveloppe un chorion œdémateux renfermant de rares éléments cellulaires et des formations glandulaires réduites en voie de disparition (*fig.* 3). Le phénomène s'accentue sans provoquer, dans nos conditions expérimentales, la lyse des cellules de l'épithélium de surface. Les hématies, par contre, qui persistent 8 à 10 jours au niveau des explants cultivés sur un milieu standard, sont rapidement détruites.

La juxtaposition de cristaux d'éthinylœstradiol aux explants d'endomètre cultivés sur le milieu standard enrichi avec le plasma de Lapine castrée, provoque dans des délais comparables une modification du chorion qui devient paucicellulaire. L'épithélium apparaît formé d'éléments cubiques groupés en une seule assise. Les structures glandulaires persistent plus longtemps que dans la série d'explants cultivés sur le milieu au plasma d'animal folliculinisé (*fig.* 4).

L'apport simultané de cristaux d'éthinylœstradiol et de progestérone provoque en 5 ou 6 jours une multiplication intense des éléments épithéliaux. De volumineux boyaux de cellules repoussent les éléments du chorion, l'explant étant entièrement enveloppé par l'épithélium de surface. Les images cellulaires suggèrent l'existence d'une prolifération amitotique intense (*fig.* 5).

La méthode de culture utilisée permet donc de mettre en évidence que l'endomètre de la Lapine prélevé à différents moments de la pseudogrossesse ou de la progestation, survit *in vitro*, conserve ses facultés de réaction à des stimulus hormonaux incorporés au milieu ou apportés directement aux explants sous forme cristallisée.

BIBLIOGRAPHIE.

R. Cron et G. Gey, *Amer. J. Obst. and Gynec.*, 13, 1927, p. 645.
J. Verne, *C. R. Ass. Anat.*, 30, 1935, p. 514-520.
E. Wolff et K. Haffen, *J. Exp. Zool.*, 119, n° 3, 1952, p. 381-404.
Z. Zemkowa, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 41, n° 3, 1943, p. 135-136.

(*Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie, Faculté de Médecine de Bordeaux.*)

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Mise en évidence et étude radiographique de formations gazeuses chez les chrysalides de diverses espèces de Lépidoptères.* Note (*) de MM. **Pierre Thévenard** et **Paul Allegret**, présentée par M. Émile Roubaud.

Chez certaines espèces de Lépidoptères l'étude radiologique des chrysalides a permis de déceler l'existence de nappes gazeuses, localisées dans des conditions différentes selon les types. Elles paraissent intervenir dans le mécanisme de l'éclosion.

L'étude radiologique de l'évolution nymphale de la Mouche bleue de la viande, *Calliphora erythrocephala*, et l'enregistrement cinématographique continu de cette évolution ont mis en évidence l'existence d'une bulle gazeuse de forte taille dans la région thoraco-abdominale de la pupe de ce diptère [1]. Cette bulle gazeuse, rappelons-le, apparaît chez la très jeune pupe, grossit pendant 30 à 35 h, puis se déplace d'avant en arrière dans la région abdominale et disparaît assez rapidement par diffusion du gaz entre les téguments de la nymphe proprement dite et de la pupe.

Une telle formation gazeuse ne semble pas être exceptionnelle chez les Insectes, car nous avons retrouvé des formations analogues et spécifiquement bien déterminées chez diverses espèces de Lépidoptères, mais cette fois au stade nymphal.

Ces formations gazeuses ont été mises en évidence par des séries de radiographies effectuées à divers moments du stade nymphal, de la mue nymphale (transformation de la chenille en nymphe ou chrysalide) à la mue imaginale (transformation de la chrysalide en papillon). De plus, pour l'une des espèces étudiées, *Galleria mellonella* (L.), un enregistrement radiocinématographique continu a été effectué sur un même sujet pendant la totalité du stade nymphal et a permis de contrôler l'évolution complète des formations gazeuses.

Il n'existe pas de formations gazeuses chez toutes les espèces étudiées : chez *Bombyx mori* (L.) comme chez *Euproctis phæorrhoea* (Hw.), des radiographies répétées nous permettent seulement d'observer le réseau trachéen normal. De même, chez *Mamestra brassicæ* (L.) et chez *Orgya antiqua* (L.) la présence de formations gazeuses est improbable.

Par contre, pour d'autres espèces, la présence de volumes gazeux importants et de formes spécifiquement déterminées est indubitable. Ces masses gazeuses sont alors indépendantes du système trachéen qui est bien visible, lui aussi, sur les radiographies, et elles offrent deux aspects distincts : *chez certaines espèces, il existe une seule masse gazeuse de grande surface et de faible épaisseur, formant, chez la nymphe, une sorte de plastron ventral; chez d'autres, le gaz est réparti en un nombre spécifiquement déterminé de bulles sphériques ou ovoïdes.*

Ainsi, une nappe gazeuse formant un plastron thoracique a été observée chez *Pieris brassicæ* (L.) (*fig.* 1). Une formation analogue existe chez *Agrotis pronuba* (L.), identiquement située au niveau du dernier segment thoracique et des premiers segments abdominaux.

La localisation du gaz en bulles indépendantes nous est apparue fréquente; le nombre et la disposition des bulles sont variables d'une espèce à l'autre, mais sont strictement déterminés pour une espèce donnée. Les bulles gazeuses sont toujours situées dans la région abdominale de la chrysalide. Comme le montrent les radiographies, nous avons fréquemment observé une répartition régulière de ces bulles en deux rangées longitudinales.

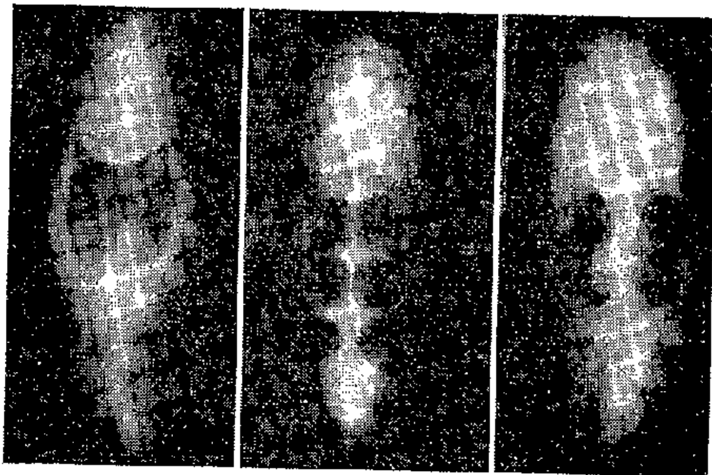


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — *Pieris Brassicæ*. Plastron thoracique gazeux.

Fig. 2. — *Galleria mellonella*. Six bulles gazeuses sphériques, symétriques trois à trois.

Fig. 3. — *Malacosoma neustria*. Huit bulles se recouvrant partiellement.

C'est le cas d'*Ephestia kuehniella* (Z.) chez qui l'on observe 4 bulles sphériques de taille assez minime et de *Galleria mellonella* (L.) (*fig.* 2), espèce pourvue de 6 bulles sphériques et volumineuses. Chez *Lymantrya dispar* (L.) il existe 10 bulles et 12 chez *Stilnoptia salicis* (L.); ces bulles nombreuses sont alors relativement moins volumineuses que les formations sphériques de *Galleria* et elles ont une forme ovoïde.

Enfin, chez *Malacosoma neustria* (L.) (*fig.* 3) nous avons observé 8 bulles sphériques et volumineuses groupées et serrées dans les premiers segments de l'abdomen.

Trois faits doivent être soulignés :

— *D'une part, le nombre et la disposition des formations gazeuses sont fixes pour une espèce donnée et indépendants du sexe;*

— *D'autre part, les formations gazeuses paraissent indépendantes du système trachéen et prennent naissance, en profondeur, dans les tissus de la chrysalide, sans qu'il soit possible de reconnaître une formation préférentielle au voisinage de tel ou tel tissu.*

— *Enfin, l'évolution de ces formations gazeuses paraît suivre un schéma constant quelle que soit l'espèce envisagée.*

En effet, la très jeune chrysalide ne présente jamais de masses gazeuses autres que celles correspondant aux trachées et aux sacs trachéens (organes particulièrement nombreux et volumineux chez *Galleria*).

C'est, au plus tôt, 30 à 40 h après la mue nymphale que les premières bulles gazeuses apparaissent à leur place définitive, au milieu des tissus en cours d'histolyse. Les bulles antérieures sont les plus précoces et atteignent les premières leur taille limite. La période de croissance de ces formations gazeuses est assez brève (12 à 24 h chez *Galleria*) et leur aspect demeure ensuite pratiquement constant pendant toute la période d'histogénèse. Il faut ensuite attendre l'approche de la mue imaginale et même, comme le montre le film réalisé chez *Galleria*, les toutes dernières minutes qui précèdent la sortie du papillon, pour voir disparaître très brusquement ces bulles gazeuses. Le gaz se répand entre les téguments, tégument récent et interne du papillon et tégument externe et ancien de la nymphe.

De nombreux points restent encore à élucider avant de donner une idée complète du rôle de ces formations gazeuses des nymphes de Lépidoptères. La nature et l'origine du gaz accumulé doivent être précisées. De même, le rôle de ce gaz vis-à-vis des tissus voisins et l'effet de l'accumulation gazeuse sur le quotient respiratoire des chrysalides méritent une étude spéciale. Dès à présent, nous pouvons signaler l'un des rôles de ces accumulations gazeuses, rôle qui nous paraît important au moment de la mue imaginale : la diffusion rapide du gaz facilite certainement la séparation des téguments de la nymphe et de l'imago. Ce phénomène est très voisin de celui qui se produit chez *Calliphora* où le gaz isole la nymphe de la paroi de la pupe. L'action de la masse gazeuse n'est certainement pas seule en cause au moment de la mue imaginale et le tégument nymphal est attaqué par le liquide exuvial. Mais il est possible que l'action du liquide exuvial soit moins profonde lorsque la masse gazeuse présente à l'intérieur du corps de l'imago près d'éclore est importante, et cette hypothèse semble en accord avec le fait suivant :

Lors de la mue imaginale, l'exuvie nymphale rejetée est mince et froissée lorsqu'il n'y a pas eu, chez la nymphe, de formations gazeuses (cas de *Bombyx mori* par exemple). Au contraire, dans tous les cas où nous avons décelé une masse gazeuse importante (*Pieris*, *Galleria*, *Lymantria*, *Malacosoma*) l'exuvie nymphale reste rigide et paraît proportionnellement plus épaisse. Notons enfin que, dans ce dernier cas, la nymphe vivante ne paraît pas subir la diminution de volume produite chez *Bombyx* ou *Euproctis* par le télescopage progressif des segments abdominaux.

Ainsi, au cours du stade nymphal, malgré la perte de poids qui est observée pour toutes les espèces de Lépidoptères, les nymphes de certaines

espèces garderaient un volume pratiquement constant par le fait de l'établissement de lacunes gazeuses internes.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 863 et **237**, 1953, p. 1791.

BIOLOGIE MARINE. — *Sur la croissance saisonnière d'un Téléostéen abyssal mesurée par l'activité phosphatasique des écailles*. Note (*) de M. **René Motais**, présentée par M. Louis Fage.

La croissance des poissons osseux s'opère par poussées successives, les périodes d'allongement, généralement printanières, alternant avec des périodes de repos en hiver. Le déterminisme de ce développement discontinu, bien qu'étudié expérimentalement par de nombreux auteurs, n'est pas entièrement élucidé. Il ressort cependant de l'ensemble des travaux que la température reste la cause essentielle responsable de ces cycles. Rappelons toutefois, qu'Audigé (1), maintenant pendant quatre années consécutives trois Téléostéens d'eau douce à température constante, observe une croissance saisonnière. Ce fait a été confirmé par Brown (2) sur la Truite.

Il est permis de se demander ce que devient la croissance d'un Téléostéen abyssal, vivant dans un milieu pratiquement stable (température, luminosité, salinité). Soulignons au passage l'importance de ces trois facteurs sur le système endocrinien dont le rôle dans le développement somatique est déterminant (rappelons, en particulier, l'influence de la température sur l'activité des stimulines hypophysaires). A notre connaissance aucune étude de ce genre n'a été poursuivie.

Les méthodes classiques (courbes de fréquence, marquage, élevage) ne sont pas applicables à l'étude de la croissance des poissons abyssaux (engins de pêche trop sélectifs, survie impossible). Nous avons eu recours à un « test biochimique ». Roche et Collet (3), en effet, ont montré l'importance de la phosphatase du squelette des poissons dans l'ostéogénèse : l'existence dans les os ou les écailles d'une activité phosphatasique intense est caractéristique d'une calcification rapide, alors qu'inversement l'activité est faible dans un os se développant lentement. L'activité phosphatasique évolue donc parallèlement aux processus saisonniers de croissance.

Nous avons étudié la teneur en phosphatase des écailles frontales de *Trachyrinchus trachyrinchus* Risso (famille des *Macruridæ*) pêchés au large de Nice de 1955 à 1958 sur des fonds de 800 à 1000 m. La méthode mise en œuvre consiste à faire agir 100 mg d'écaille pendant 18 h à 37° sur 12 ml d'une solution à 1,016 % de β-glycérophosphate de sodium pur additionné de 0,02 ml de soude N/5 pour pH 9,0. Les phosphates libérés sont dosés par la méthode de Briggs-Robinson (mesure colorimétrique).

Les valeurs moyennes des résultats obtenus sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Variations saisonnières de l'activité phosphatasique des écailles frontales de Trachyrinchus trachyrinchus *des classes annuelles* IV *et* V.

Mois de capture.	Activité phosphatasique (mg de P libéré × 100).
Janvier à mars	1,6
Avril à mai	1,6 à 2
Juin-juillet	2,4 à 3,1
Août-septembre	1,6 à 2,2
Octobre à décembre	1,6

L'examen de nos résultats justifie les conclusions suivantes :

1° La fixité du milieu, caractéristique de la zone abyssale, n'entraîne pas chez les Téléostéens qui y vivent une croissance continue. Cette constatation et la relation étroite existant entre le développement du squelette et certains organes (élaboration des produits sexuels, fonte des graisses) que nous avons mis en évidence chez le *trachyrinchus* ([4]) impliquent l'existence d'une activité endocrinienne cyclique.

2° La durée de la période de croissance semble assez étendue (d'avril à septembre avec maximum en été) par rapport à ce qu'on rencontre chez les formes côtières, mais comparée à la Sardine, l'activité phosphatasique est moins intense, donc la croissance moins brutale.

3° L'étude biométrique nous a montré une croissance relative de la région céphalique beaucoup plus importante dans la classe III que dans les classes IV, V et VI. Or, en mai, par exemple, nous observons une activité phosphatasique de 2,7-2,8 pour la classe III au lieu de 1,6-2, et en juin de 4,0-4,4 au lieu de 2,4-3,1.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

([1]) P. Audige, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 287.

([2]) M. E. Brown, *J. Exptl. Biol.*, 22, 1946, p. 130-144.

([3]) J. Roche et J. Collet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 22, 1940, p. 245-262.

([4]) Les données biologiques de cette Note seront analysées dans un Mémoire à paraître au *Bulletin de l'Institut Océanographique* de Monaco.

(*Laboratoire du Musée Océanographique de Monaco.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la composition des venins des Hydrophiidés.* Note de MM. **Michel Barme** et **Jacques Detrait**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les venins des *Hydrophiidés* capturés dans le Sud Viet-Nam sont plus toxiques que la plupart des venins des serpents terrestres. Essentiellement neurotoxiques, ils sont également hémolysants et anticoagulants. Enfin, ils contiennent une hyaluronidase. Des antigènes communs à ces venins ont été mis en évidence par des méthodes *in vivo* et *in vitro*.

H. A. Reid [1] a récemment insisté sur le danger que représentent les *Hydrophiidés* pour les populations côtières d'Asie. Une enquête menée en Malaisie l'a conduit à évaluer le nombre annuel des victimes de ces serpents à 10 % des pêcheurs malais. Parmi les sujets mordus, la mortalité atteint 30 %.

En raison de l'isolement des villages de pêcheurs et des superstitions qui interdisent aux habitants d'évoquer les morsures des serpents marins, l'envenimation de l'Homme par le poison des *Hydrophiidés* était mal connu jusqu'à ces dernières années.

Près du village de Phan Ri, situé dans le Sud Viet-Nam, l'un d'entre nous [2] a capturé plusieurs centaines de serpents marins appartenant à sept des treize genres signalés en Indochine par R. Bourret [3]. Leur venin à l'état frais est un liquide légèrement visqueux; lorsqu'il est déshydraté, il forme des paillettes jaunes, ou blanches pour le genre *Enhydrina*. Chaque serpent fournit en moyenne 10 mg de venin sec, mais la quantité de venin recueillie peut varier de 0,5 à 16 mg suivant les individus ou les espèces considérés.

Nous résumons ci-dessous les résultats de nos recherches sur ces venins.

1. *Toxicité pour l'animal.* — Les venins des *Hydrophiidés* que nous avons utilisés étaient beaucoup plus toxiques que la plupart des venins des serpents terrestres. Les doses minimumes mortelles (D. M. M., 100 %) pour le Lapin et la Souris inoculés par la voie veineuse sont indiquées dans le tableau suivant où elles sont comparées avec celles de deux des serpents terrestres les plus redoutés : *Naja naja* et *Naja haje*.

	Enhydrina schistosa (μg).	*Hydrophis* (μg).	*Kolpophis annandalei* (μg).	*Lapemis hardwickii* (μg).	*Naja naja* [4] (μg).	*Naja haje* [5] (μg).
Lapin (kg).......	26	85	–	40	200	600
Souris de 20 g....	4	8	15	5	10	20

Le tableau clinique de l'envenimation expérimentale du Lapin rappelle celui de la curarisation : l'animal présente une hypotonie des muscles de la nuque, puis une paralysie progressive de ses membres antérieurs, puis postérieurs. La mort est provoquée par une paralysie respiratoire.

2. *Propriétés enzymatiques* in vitro. — Les venins d'*Hydrophiidés* que nous avons étudiés *in vitro* ont des propriétés enzymatiques comparables à celles du venin de *Cobra*, mais ils sont cependant moins actifs. Ils lysent 1 ml d'une suspension à 5 % d'hématies de cheval à des doses variant entre 0,75 et 1 μg, alors que, dans les mêmes conditions expérimentales, la dose minimume hémolysante du venin de *Cobra* est de 0,015 μg [E. Cesari et P. Boquet [4]]. Nous avons évalué à 25 μg les doses minimumes des venins de *Lapemis* et d'*Hydrophis* capables d'inhiber la coagulation de 2 ml de

plasma frais citraté et recalcifié, ce qui traduit une activité anticoagulante égale à celle du venin de *Cobra* telle qu'elle a été définie par E. Cesari et P. Boquet [5]. Par contre, 2 500 μg de venin d'*Enhydrina* ont été nécessaires pour empêcher la coagulation du plasma dans la même série de nos expériences.

Ces venins ne semblent pas renfermer de cholinestérase, ni de *l*-acide-amino-oxydase, la recherche de la première enzyme étant faite par la méthode de Stedman [6] et celle de la seconde par la méthode décrite par E. Zeller [7]. Ils ne contiennent qu'une faible quantité d'hyaluronidase. Traduite en unités de réduction d'opacité (T. R. U.) par milligramme de venin sec, leur aptitude à hydrolyser l'acide hyaluronique peut être exprimée par les valeurs suivantes : 4,6 pour le venin de *Lapemis*, 6,7 pour celui d'*Enhydrina* et 2,5 pour celui d'*Hydrophis*. Nous avons constaté comparativement que l'activité du venin de *Cobra* atteignait dans les mêmes conditions 30 à 50 T. R. U.

3. *Propriétés antigéniques.* — Le pouvoir neutralisant d'un échantillon de sérum prélevé sur un cheval immunisé contre le venin de *Lapemis hardwickii* a été mesuré par la technique classique qui consiste à injecter, par voie veineuse, à des souris de 20 g, des mélanges en proportions variables de venin et de sérum : 1 ml de ce sérum neutralise 80 μg de venin homologue, soit 16 doses minimumes mortelles pour ces rongeurs. Dans les mêmes conditions, le même sérum neutralise 24 μg, soit 6 D. M. M. de venin d'*Enhydrina*, 60 μg, soit 7,5 D. M. M. de venin d'*Hydrophis* et 120 μg, soit 11 D. M. M. de venin de *Kolpophis*. Ces résultats démontrent qu'il existe une communauté antigénique entre les venins des *Hydrophiidés* que nous avons étudiés. Une parenté antigénique peut également être mise en évidence entre ces venins et le venin de *Naja naja* : en effet, le sérum anti-venin de *Lapemis*, à la dose de 1 ml, neutralise 40 μg, soit 4 D. M. M. de ce venin.

Dans le même ordre de faits, cette communauté antigénique a été démontrée *in vitro* par la méthode d'Ouchterlony : mis en présence d'une solution de venin de *Lapemis*, le même immun-sérum a donné naissance, dans un milieu gélifié, à trois lignes opaques bien distinctes. Dans les mêmes conditions, les venins d'*Enhydrina* et d'*Hydrophis* forment un précipité réparti en deux lignes distinctes. Un précipité de faible intensité et comprenant deux zones s'est également formé en mettant en contact un sérum anti-venin de *Cobra* et une solution de venin de *Lapemis*. Au contraire, nous n'avons observé aucune précipitation lorsqu'on substitue au sérum antivenin de *Cobra* les sérums antivenins de *Bitis*, d'*Ancistrodon*, d'*Echis* ou de *Naja nigricollis*.

Des constatations identiques ont été faites en faisant réagir le même sérum antivenin de *Lapemis* sur des fractions des venins d'*Hydrophiidés*

obtenues par électrophorèse selon la méthode de P. Grabar et C. A. Williams ([8]).

Conclusion. — Les *Hydrophiidés* se caractérisent par la très grande toxicité de leur venin qui se comporte *in vivo* comme un poison neurotoxique. Malgré une discrète parenté antigénique avec le venin de *Cobra* révélée par la technique d'Ouchterlony, les venins d'*Hydrophiidés* ne sont pratiquement neutralisés *in vivo* que par un sérum spécifique. Cette spécificité des antigènes neurotoxiques élaborés par les *Hydrophiidés* explique les échecs du traitement de l'envenimation par les serpents marins lorsqu'on utilise comme agent neutralisant le sérum antivenin de *Cobra*. En raison du nombre des accidents provoqués par les *Hydrophiidés*, ces faits démontrent l'importance que présente la préparation d'un sérum multivalent capable de neutraliser spécifiquement les venins des serpents marins d'Extrême-Orient.

([1]) H. A. Reid et K. J. Lim, *Brit. Med. J.*, 11, 1957, p. 1266.
([2]) M. Barme, *Bull. Soc. Path. Exotique*, 51, 1958, p. 258.
([3]) R. Bourret, *Les Serpents marins de l'Indochine française*, Hanoï, 1934.
([4]) E. Cesari et P. Boquet, *Ann. Inst. Pasteur*, 56, 1936, p. 511.
([5]) Y. Izard et P. Boquet, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 959.
([6]) E. Stedman, E. Stedman et L. H. Eason, *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 2065.
([7]) E. A. Zeller, *Adv. Enzymol.*, 8, 1948, p. 477.
([8]) P. Grabar et C. A. Williams, *Bioch. and Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.

(*Institut Pasteur, Garches.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de quelques activités enzymatiques de divers types morphologiques de formes* L *stables dérivées du* Proteus P 18. Note (*) de MM. **Paul Mandel, Franco Feo,** Mlle **Monique Sensenbrenner** et M. **Tullio Terranova**, présentée par M. René Fabre.

L'activité aldolasique et les activités déshydrogénasiques en présence de lactate, de fumarate, de pyruvate et de succinate, s'avèrent les plus élevées pour les formes petites. L'hétérogénéité métabolique des divers types de formes L se trouve ainsi confirmée et précisée.

Au cours de recherches antérieures ([1]), nous avons mis au point une technique de culture de Formes L (F. L.) stables en suspension dans un milieu hypertonique, afin de pouvoir récolter des quantités de microorganismes suffisantes pour des recherches métaboliques. Comme les F. L. représentent une population hétérogène, il convient de séparer les espèces morphologiques de diverses tailles avant d'étudier leur métabolisme. Cela, croyons-nous, est une condition essentielle pour mieux saisir l'activité métabolique et la signification des F. L. Une méthode de séparation de

quatre fractions des F. L. a été mise au point et décrite ailleurs ([1]), ([2]). La fraction I comporte des formes « grandes » constituées par des éléments de 7,6 μ ± 1 et un faible pourcentage de formes de 11,4 μ ± 2. La fraction II contient les éléments de taille moyenne 3,8 ± 0,7 et la fraction III des formes petites (1,9 μ ± 0,1) avec des rares éléments de 3,8 μ ± 0,7.

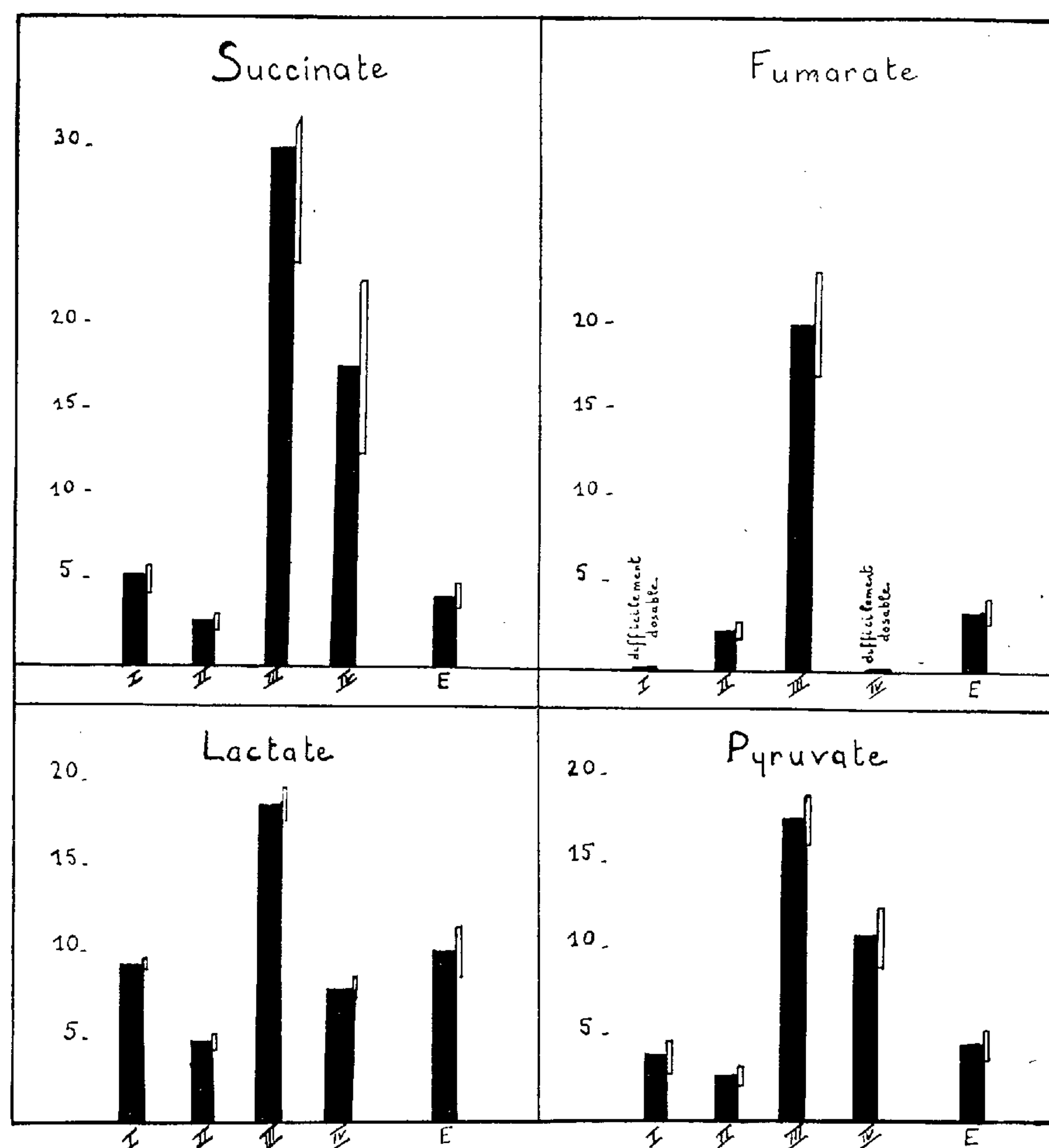


Fig. 1. — Activité déshydrogénasique des quatre fractions des formes L, en présence de divers substrats. Valeurs en microgrammes de formazan par microgramme de P. A. D. N. par heure. Formes grandes (I), formes moyennes (II), formes petites (III), formes naines (IV) et culture totale (E).

Enfin la fraction IV est constituée par des formes naines punctiformes ou invisibles au microscope et quelques éléments de la fraction III qu'il est difficile d'éliminer entièrement.

L'étude de la consommation d'oxygène des formes de diverses tailles nous a révélé que la quantité moyenne d'oxygène consommé, rapportée à 10^{-3} mg d'acide désoxyribonucléique (A. D. N.) était la plus élevée pour la fraction contenant les éléments petits (fraction III) alors que les

valeurs trouvées pour les formes géantes étaient nettement inférieures. En ce qui concerne les formes naines, la consommation d'oxygène s'est avérée nulle ou du moins non mesurable dans nos conditions expérimentales ([2]).

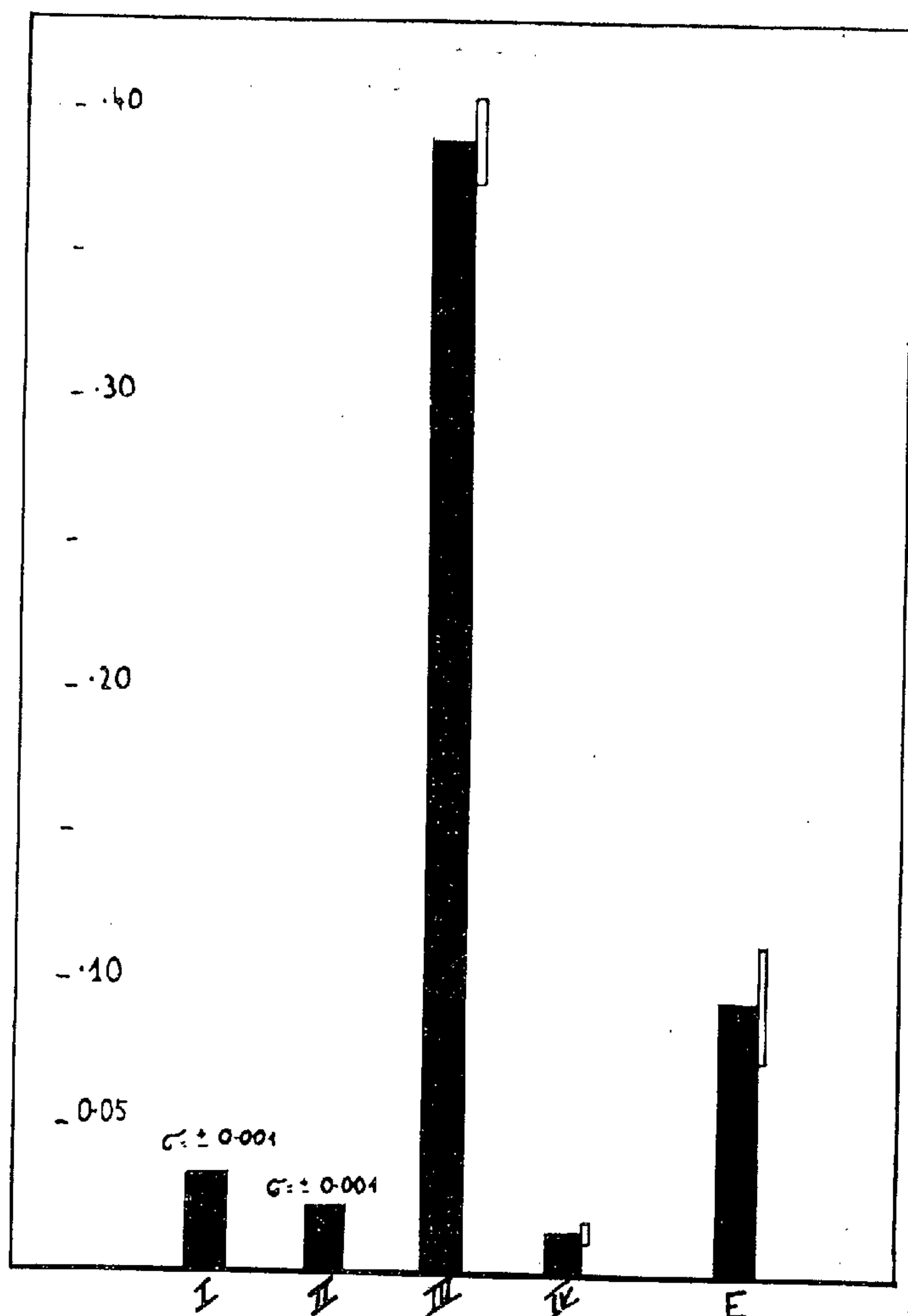


Fig. 2. — Activité aldolasique des diverses fractions des formes L. Valeurs en moles F. D. P. scindées par heure $\times 10^{-6}$ et rapportées à 1 μg d'A. D. N. des microorganismes. Les colonnes correspondent aux diverses fractions comme pour la figure 1.

Devant ces faits, il nous a paru intéressant d'examiner de plus près quelques activités enzymatiques des F. L. de diverses tailles. Nous avons déterminé l'activité déshydrogénasique des quatre fractions, en présence de lactate, de pyruvate, de succinate et de fumarate.

Les essais étaient effectués en tubes de Thunberg sous vide. Chaque tube contenait 0,5 ml de substrat 0,2 M, 0,5 ml de chlorure de triphényltétrazolium (TTC) et 2 ml de suspension de microorganisme (correspondant à environ 4 mg de protéine) dans une solution tampon phosphate 0,1 M à pH $7,4 \pm 0,1$. On laisse incuber pendant une heure à 37°C.

La coloration rouge du formazan a été déterminée selon la technique de Kun et Abood (³) au spectrophotomètre « Unicam SP 600 » à 490 mμ et les valeurs rapportées à 10^{-3} mg de P. A. D. N.

Nous avons également étudié l'activité aldolasique avec la technique de Sibley et Lehninger (⁴) comme suit :

Chaque tube contenait 1 ml de solution tampon trihydroxyaminométhane 0,1 M à pH 8,6 ± 0,1, 0,25 ml d'hydrazine 0,56 M, 0,25 ml d'hexose diphosphate 0,05 M, 0,25 ml de suspension de microorganisme. On laisse incuber une heure à 38°C. La réaction est bloquée avec 2 ml d'acide trichloracétique (TCA) à 10 %. Les trioses formés sont déterminés sur 1 ml de surnageant-TCA. Les lectures sont effectuées à 570 mμ. Pour l'essai témoin, on ajoute l'hexose diphosphate après l'addition du TCA.

Les résultats de nos essais sont représentés dans les figures.

Il ressort de l'examen de ces figures que, pour tous les substrats, l'activité déshydrogénasique est la plus élevée avec la fraction III (formes petites). Les valeurs fournies par la fraction I nettement inférieures à celles de la fraction III, sont dans la plupart des cas supérieures à celles de la fraction II. La fraction IV manifeste une activité relativement importante en présence de lactate, pyruvate et de succinate, mais extrêmement faible, non mesurable en présence de fumarate.

L'activité aldolasique est également de loin la plus élevée pour la fraction III et la plus faible avec la fraction IV.

Ainsi se confirme par une étude enzymatique plus détaillée, l'activité métabolique prédominante de la fraction III. Les formes naines accusent des activités enzymatiques variables selon le substrat. Il convient cependant de souligner les valeurs très faibles de l'aldolase, et l'activité déshydrogénasique pratiquement nulle en présence de fumarate. L'ensemble de ces constatations est en bon accord avec des résultats antérieurs [2].

(*) Séance du 10 novembre 1958.

(¹) P. Mandel, T. Terranova et M. Sensenbrenner, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1469.
(²) P. Mandel, T. Terranova, N. Sensenbrenner et F. Feo, *Nature* (sous presse).
(³) E. Kun et L. G. Abood, *Science*, 109, 1949, p. 144.
(⁴) J. A. Sibley et A. L. Lehninger, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 859.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence dans les graisses du foie d'une substance inhibitrice de la déshydratation de la vitamine* A_1 *alcool.* Note de M. **Marcel Cormier** et Mme **Jacqueline Lesage**, présentée par M. René Fabre.

La vitamine A_1 alcool, en solution dans l'éther de pétrole, se déshydrate lentement en présence de déshydratants doux (SO_4Zn, $7 OH_2$). Cette déshydratation peut être inhibée par un constituant des lipides extraits du foie de divers animaux.

La présence d'anhydrovitamine A_1 n'est généralement pas signalée parmi les dérivés naturels retirés des graisses des vertébrés. Toutefois Barua et Morton [1] en 1949, par chromatographie sur alumine de l'huile de baleine et élution du chromatogramme par l'éther de pétrole, montrèrent que les premières fractions contenaient de l'anhydrovitamine A_1 en quantité extrêmement faible, de l'ordre de 2 % de la quantité de vitamine A_1 alcool contenue dans les graisses.

En appliquant une technique chromatographique sur alumine identique à celle des auteurs précédents, nous n'avons jamais pu déceler la présence d'anhydrovitamine A_1 dans les graisses extraites des foies de rat, lapin, morue, merlan, maquereau ou poussin ni constater la formation de ce corps par passage sur la colonne d'alumine de la vitamine A_1 alcool en solution dans l'éther de pétrole purifié et neutre (É 34-36°). Mais si la dissolution de la vitamine A_1 alcool est faite dans l'éther de pétrole acidifié, le spectre est immédiatement modifié et les premières fractions du chromatogramme contiennent de l'anhydrovitamine A_1. C'est que la déshydratation de la vitamine A_1 alcool est extrêmement facile *in vitro*. Elle fut obtenue dès 1932 par J. R. Edisbury [2] en traitant la vitamine A_1 alcool par l'acide chlorhydrique gazeux dissous dans l'alcool éthylique. En 1943, P. Meunier [3], d'une part, et Schantz, d'autre part [4], en établirent la formule de constitution et les principales propriétés. En particulier, l'anhydrovitamine A_1 présente des bandes d'absorption à 331, 371, 391 mμ et les valeurs correspondantes E (1 %, 1 cm) sont respectivement de 2 500, 3 650, 3180. La vitesse de la réaction de déshydratation peut être diminuée si l'on utilise des solutions d'alcool ou d'éther de pétrole chlorhydrique très diluées ou des déshydratants doux dont le plus maniable nous a paru être le sulfate de zinc (SO_4Zn, $7\,OH_2$) pulvérisé. Mais, fait remarquable, si l'on utilise comme source de vitamine A_1 des matières grasses extraites du foie, par exemple l'huile de foie de morue, la déshydratation ne se produit pas. Nous avons été ainsi amenés à penser que l'huile de foie de morue pouvait contenir une substance capable de retarder ou même d'inhiber la déshydratation de la vitamine A_1 alcool *in vitro*.

Déshydratation de la vitamine A_1 *alcool en présence de* SO_4Zn, $7\,OH_2$. — Si, à des solutions préparées en dissolvant 800 μg de vitamine A_1 alcool cristallisée et 1 mg d'α-tocophérol dans 100 ml d'éther de pétrole neutre (É 34°) on ajoute des doses croissantes de SO_4Zn, $7\,OH_2$ pulvérisé, on constate l'apparition d'anhydrovitamine A_1. La quantité d'anhydrovitamine A_1 produite est proportionnelle à la quantité de sulfate de zinc ajoutée et dépend du temps de contact. Si, par exemple, on opère en présence de 2 % de SO_4Zn, $7\,OH_2$ la transformation est assez lente et se poursuit pendant plusieurs jours. Nous procédons chaque jour, pendant

six jours, à la chromatographie sur alumine Brockmann d'une quantité déterminée des solutions précédentes et nous suivons les modifications du spectre d'absorption des premières fractions d'élution du chromatogramme par l'éther de pétrole au spectrophotomètre de Beckman. On voit apparaître assez rapidement les trois bandes d'absorption caractéristiques de l'anhydrovitamine A_1. La bande d'absorption à 391 mμ étant toujours la mieux définie, nous calculons la quantité d'anhydrovitamine A_1 apparue d'après la valeur de l'extinction à cette longueur d'onde.

Formation d'anhydrovitamine A_1 *en présence de* 2 % *de* $SO_4Zn, 7 OH_2$.

Nombre de jours................:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
e(391 mμ)	0,148	0,227	0,257	0,337	0,381	0,435
Anhydrovitamine A_1 formée (μg).	46	71	80	106	112	137

Déshydratation de la vitamine A_1 *alcool en présence de lipides extraits du foie de divers animaux.* — Des foies frais de rats, poussins, morues, merlans et maquereaux sont traités avec toutes les précautions habituelles par le sulfate de sodium anhydre et le chloroforme pour en extraire les lipides. Des doses croissantes de graisses ainsi obtenues, soient 4, 8, 20, 40, 200 et 400 mg, sont ajoutées à 100 ml de solutions de vitamine A_1 alcool (800 μg) en présence de 2 % de $SO_4Zn, 7 OH_2$ préparées comme dans les expériences précédentes. L'examen spectrophotométrique des premières fractions obtenues après chromatographie sur alumine Brockmann montre qu'il suffit de 4 mg de graisses de foie de rat dissoutes dans 100 ml de solution de vitamine A_1 alcool pour inhiber ou retarder la déshydratation de la vitamine A_1 pendant six jours. Il faut 40 mg de graisses de foie de poussin, 200 mg d'huile de foie de morue, 300 mg d'huile de merlan et 400 mg d'huile de maquereau pour obtenir le même résultat ainsi que le montre le tableau suivant :

Quantité d'anhydrovitamine A_1 (*en* μg) *produite par* $SO_4Zn, 7 OH_2$ *en présence de lipides extraits des foies* (*en* mg) *pour* 100 ml *de solution renfermant* 800 μg *de vitamine* A_1 *alcool.*

	Rat.	Poussin.		Morue.		Merlan.		Maquereau.	
Jours.	4 mg.	4 mg.	40 mg.	4 mg.	200 mg.	40 mg.	300 mg.	40 mg.	400 mg.
1.....	0	18,8	0	33,6	0	12,2	0	47,1	0
2.....	2,8	38,9	2,8	58,1	3,1	30,8	2,8	65,1	2,2
3.....	3,7	62,8	4,7	86,4	6,2	39,3	3,1	107,8	3,1
4.....	4,3	82,3	8,4	108,4	11,5	44,6	3,7	138,3	4,2
5.....	5,2	102,2	9,4	134,5	13,5	56,6	4,7	176,1	6,5
6.....	6,6	128,6	11,6	163,5	14,7	68,6	6,8	213,8	8,4

Après saponification des lipides précédents, les acides gras ne montrent aucune action inhibitrice sur la déshydratation de la vitamine A_1, alcool;

l'insaponifiable, au contraire, possède de manifestes propriétés inhibitrices de la déshydratation.

Les lipides extraits du foie de rat, poussin, morue, merlan, maquereau possèdent donc une action retardatrice et, à doses suffisantes, inhibitrice de la déshydratation *in vitro* de la vitamine A_1 alcool.

(1) R. K. Barua et R. A. Morton, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 308.
(2) J. R. Edisbury et al., *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 1164.
(3) P. Meunier, R. Dulou et A. Vinet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 371.
(4) E. M. Schantz et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 901.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rennes.*)

IMMUNOLOGIE. — *Comparaison entre l'immunité spécifique obtenue, au moyen d'anatoxine staphylococcique additionnée ou non d'hespéridine phosphorylée.* Note (*) de M. **Rémy Richou** et Mme **Henriette Richou**, transmise par M. Gaston Ramon.

Après avoir constaté que l'hespéridine phosphorylée jouait le rôle de substance adjuvante de l'immunité quand elle était ajoutée aux vaccins antityphiques et antipertussis (1), Moss, Beiler et Martin ont montré qu'il en était de même lorsqu'elle était ajoutée, soit à des vaccins préparés à partir du virus PR 8 de l'influenza et du virus Columbia SK, soit aux anatoxines diphtérique et tétanique (2).

Dans des essais récents nous avons recherché si l'addition d'hespéridine phosphorylée (3) à l'anatoxine staphylococcique permet d'obtenir, chez le Lapin, une immunité spécifique d'un degré plus élevé que celle engendrée par les injections d'anatoxine seule.

Tableau I.

Antigène injecté.	N^os^ des lapins.	Titre antitoxique (en unités).
Anatoxine staphylococcique seule......	50	+ 5- 7
	54	+ 5- 7
	56	+ 7-10
	60	+15-20
	Mélange	+ 7-10
Anatoxine staphylococcique + 4% d'hespéridine phosphorylée...	62	+ 5- 7
	64	+ 7-10
	66	+15-20
	68	+ 5- 7
	Mélange	+ 7-10

Huit lapins, dont le sérum ne renfermait aucune trace d'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle, ont été répartis en deux séries.

Les lapins de la première série ont reçu, à quatre jours d'intervalle,

trois injections de 1, 2 et 4 ml d'une anatoxine staphylococcique titrant 15 unités antigènes au centimètre cube.

Ceux de la deuxième série ont reçu également, dans les mêmes conditions, trois injections de 1, 2 et 4 ml de la même anatoxine additionnée de 4 % d'hespéridine phosphorylée.

Tous les animaux ont été saignés sept jours après la dernière injection d'anatoxine, et l'antitoxine staphylococcique a été titrée, par la méthode hémolytique, dans les mélanges des sérums de chaque série et dans chaque sérum séparément.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus.

Dans une deuxième série d'essais, 12 lapins, dépourvus d'immunité antistaphylococcique naturelle, ont reçu à quatre jours d'intervalle trois injections de 1, 2 et 4 ml d'une anatoxine titrant 10 unités antigènes au centimètre cube, seule ou additionnée de 6 % d'hespéridine phosphorylée.

Ils ont été saignés sept jours après la dernière injection d'anatoxine et l'antitoxine staphylococcique a été recherchée dans chaque sérum séparément et dans les mélanges des sérums de chaque série.

Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Antigène injecté.	N^{os} des lapins.	Titre antitoxique (en unités).
Anatoxine staphylococcique seule......	31	+ 2- 3
	33	+ 7-10
	35	+20-30
	37	+ 1- 2
	41	+ 5- 7
	Mélange	+ 7-10
Anatoxine staphylococcique + 6% d'hespéridine phosphorylée...	45	+20-30
	47	+10-15
	51	+10-15
	55	+ 3- 5
	Mélange	+10-15

Il n'apparaît, à l'examen de ces résultats, aucune différence notable entre les taux d'antitoxine spécifique obtenus chez le Lapin au moyen d'injections d'anatoxine staphylococcique seule ou additionnée de 4 ou 6 % d'hespéridine phosphorylée. Dans les conditions de nos essais, l'hespéridine phosphorylée ne s'est donc pas comportée comme une bonne substance adjuvante et stimulante de l'immunité.

D'ailleurs les réactions locales, produites au point d'injection de l'anatoxine additionnée d'hespéridine, étaient très faibles.

Or on sait, depuis les travaux de G. Ramon, que l'augmentation du

taux antitoxique, sous l'influence des substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité, est due justement à la réaction locale plus ou moins importante qu'elles produisent, laquelle, en retardant l'absorption de l'antigène, permet sa meilleure utilisation par l'organisme.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) G. J. MARTIN, J. N. MOSS et J. M. BEILER, *Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.*, 84, 1953, p. 305; *Bact. Proc.*, 65, 1954.

(2) J. N. MOSS, J. M. BEILER et G. J. MARTIN, *Journal of Immunology*, 76, 1956, p. 363.

(3) L'hespéridine phosphorylée que nous avons utilisée nous a été procurée par le Docteur Jack. N. Moss.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géologie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Charles Mauguin* :

En première ligne........... M. **Jean Wyart**.
En deuxième ligne.......... M. **Jean Orcel**.

En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*.... MM. **Camille Arambourg**. **Louis Glangeaud**. **Jean Goguel**. **Henri Termier**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 15 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JANVIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Les équations différentielles périodiques. Allure asymptotique des intégrales.* Note (*) de M. **ARNAUD DENJOY.**

Les trajectoires intégrant le système périodique $dX/dz = F(z, X) [X = (x, y)]$ étant représentées dans l'espace cartésien U^3 des points (x, y, z), on étudie l'ensemble d'accumulation pour n infini des vecteurs $N_0 N_n/n$, $N_0(x_0, y_0, 0)$ fixe et $N_n(x_n, y_n, n)$ variable appartenant à la même trajectoire.

Comme nous l'avons dit dans notre première Note ([1]), on se place pour traiter cette question à deux points de vue différents, chacun étant corrélatif au mode de représentation des trajectoires intégrant l'équation de période 1 en x, y, z.

$$\frac{dX}{dz} = F(z, X) \qquad [(X = X(x, y)].$$

1° Avec la figuration du point $N(x, y, z)$ dans l'espace cartésien U^3, on considère le vecteur OI_n, équipollent à $N_0 N_n$ (n entier), avec son origine $O(0,0,0)$ en celle de U^3; $N_0(x_0, y_0, 0)$ décrit le carré $G_0[0 \leq (x_0 \text{ et } y_0) \leq 1,\ z = 0]$, et $N_n(x_n, y_n, n)$ est l'extrémité de l'arc $t^n(N_0)(0 \leq z \leq n)$, sur l'image $t(N_0)$ de la trajectoire correspondant sur S^3 aux données initiales représentées par N_0; $I_n = I_n(N_0)$ est le point $(x_n - x_0, y_n - y_0, n)$. Soit

$$i_n\left[\frac{(x_n - x_0)}{n}, \frac{(y_n - y_1)}{n}, 1\right] = i_n(I_0)$$

l'extrémité du vecteur $O i_n$ équipollent à $N_0 N_n/n$. Ce sont les ensembles d'accumulation des $i_n(N_0)$ qu'il s'agit de déterminer pour les diverses positions de N_0 dans G_0, $|n|$ croissant, par valeurs soit positives, soit négatives, de n. Ces ensembles sont les mêmes que si n prenait toutes les valeurs réelles.

2° Avec la figuration du point $M(x, y, z)$ sur le tore S^3 de U^4, tous les points congrus $(x + r, y + m, z + q)$ ayant la même image M, on consi-

dère l'ensemble d'accumulation sur S^3 de la trajectoire $T(M_0)$, issue de $M_0(x_0, y_0, z_0)$, et particulièrement l'ensemble d'accumulation sur le méridien $C^2(z_0)$ de S^3 des points M_n de $T(M_0)$ pour $z = z_0 + n$. Solidairement avec la première étude nous faisons $z_0 = 0$.

Une solution périodique $X = J(z)$ est caractérisée par trois entiers premiers entre eux r, m, q. Au terme de la période, x, y, z se sont respectivement accrus de r, de m, de q. Dans U^3, l'arc $t^q(N_0)$ joint N_0 à N_q, translaté de N_0 par (r, m, q). Dans U^4, soit Z^3 l'axe non transverse de S^3; Z^3 est dans le plan équatorial de tout tore méridien $C^2(z)$ de S^3; $X^2(z)$ désignera l'axe non transverse de $C^2(z)$, et $Y^2(z)$ son cercle moyen central. Sur le cycle $T(M_0)$ figurant $J(z)$ sur S^3, le mobile $M(x, y, z)$ tourne q fois autour de Z^3 invariable, r fois autour de $X^2(z)$ et m fois autour de $Y^2(z)$, $X^2(z)$ et $Y^2(z)$ accompagnant le mouvement de $C^2(z)$ tandis que z croît de o à q.

Un cycle, et l'ensemble des q points distincts où il coupe $(C^2 z_0)$, sont chacun identiques à leur ensemble d'accumulation.

1. Soient W_n et w_n les ensembles formés des points $I_n(N_0)(z = n)$ et $i_n(N_0)(z = 1)$, N_0 décrivant la totalité de G_0. *La nature de l'ensemble* W_n *demanderait une étude approfondie.*

Pour l'équation différentielle unique $d\theta/d\varphi = F(\varphi, \theta)$, si φ_0 est constant, θ_n et θ_0 croissent ensemble, et de 1 conjointement (θ et φ sont mesurés en arcs de la circonférence de longueur 1); $\theta_n - \theta_0$ est donc inclus dans un intervalle $W_n(\varphi_0)$ inférieur à 2 en longueur ($\theta_n - \theta_0$ reste même compris entre deux entiers consécutifs *s'il n'y a pas de solution périodique, hypothèse dont le rôle est essentiel pour ce sujet*).

Les aires de G_0 et de G_n sont égales à 1. Il ne semble pas possible d'en rien conclure touchant l'aire de W_n.

L'exemple suivant fortifie ce doute. Soient $\nu_0(x_0, y_0, 0)$ et $\nu_n(u, v, n)$ décrivant respectivement les couronnes, égales pour l'aire, $\Gamma_0(x_0 + iy_0 = re^{i\theta}, 1 \leqq r \leqq 2)$ et $\Gamma_1(u + iv = r' e^{i\theta}, R - \varepsilon \leqq r' \leqq R)$; avec $2\varepsilon R - \varepsilon^2 = 3$. Supposons r' fonction linéaire croissante de r. L'extrémité du vecteur mené par O, équipolent à $\nu_0\nu_n$, décrit la couronne $\rho e^{i\theta}$, avec $R - 2 \leqq \rho \leqq R - 1 - \varepsilon$, dont l'aire est sensiblement pour ε petit, $3/\varepsilon$, si celle de Γ_0 et de Γ_1 est prise pour unité.

Soient $\overline{W}_n$ dans le plan $z = n$, $\overline{w}_n$ dans le plan $z = 1$, les plus petits domaines convexes renfermant W_n, w_n; n et p étant *positifs*, p fixe, n croissant, soit $n = sp + s'$ $(0 \leqq s' < p)$

$$N_0 N_n = \sum_{k=1}^{k=s} N_{(k-1)p} N_{kp} + N_{ps} N_{ps+1} + \ldots + N_{n-1} N_n.$$

Les s premiers vecteurs ont leurs extrémités dans W_p. Leur somme est $sV_p = spv_p$, les vecteurs V_p, v_p étant dans $\overline{W}_p$, dans $\overline{w}_p$. Les s' derniers sont dans W_1. Leur somme vaut $s'v_1$, v_1 étant dans $\overline{w}_1$. On en conclut immédia-

tement que, n croissant indéfiniment, l'ensemble d'accumulation $l^+(N_0)$ des points $i_n(N_0)$ est dans $\overline{\varpi}_p$ quel que soit p. Notons $\overline{\varpi}_{pp'} \subset \overline{\varpi}_p . \overline{\varpi}_{p'}$, $\overline{\varpi}_p \subset \overline{\varpi}_1$, pour p, p' quelconques; $l^+(N_0) \subset \Pi \overline{\varpi}_p = \overline{\varpi}$, qui est convexe.

$\overline{\varpi}$ contient les points $(r/q,\ m/q,\ 1)$ pour tout cycle de périodes $(r,\ m,\ q)$. Pour que $l^+(N_0)$ se réduise à un point indépendant de N_0 comme avec l'équation unique, il faut et il suffit que le diamètre de ϖ_n tende vers o quand n croît. Cela sera impossible s'il existe deux cycles à périodes différentes.

Pour avoir $l^-(N_0)$, ensemble d'accumulation des $i_n(N_0)$ pour n négatif décroissant, il faut inverser la liaison (N_0, N_1), en (N_0, N_{-1}). Dans le cas de G_0 changé en un domaine $G_{1,i}$, G_0 est décrit par $(u_i = x_0,\ v_i = y_0,\ 0)$ et $G_{1,i}$ par $(\xi_1 + u_0 = x_1,\ \eta_1 + v_0 = y_1,\ 1)$. G_0 décrit par $(\xi_1 + u_0 = x_0,\ \eta_1 + v_0 = y_0,\ 0)$ correspond à G_{-1} décrit par $(u_i = x_{-1},\ v_i = y_{-1},\ -1)$. Si $u_i = \varphi(u_0,\ v_0)$, $v_i = \psi(u_0,\ v_0)$, ce que nous écrivons $(u_i,\ v_i) = \Phi(u_0,\ v_0)$, il s'ensuit

$$(x_{-1},\ y_{-1}) = \Phi(x_0 - \xi_1,\ y_0 - \eta_1).$$

En particulier, si $N_0 \equiv A_0$, N_{-1} est $[\Phi(-\xi_1,\ -\eta_1),\ -1]$,

$2a$. Examinons les cycles et les ensembles $l^+(N_0)$, $l^-(N_0)$, définis par les premiers domaines $G_{1,i}$. Avec $G_{1,1}$:

$$u_1 = u_0, \qquad v_1 = v_0 - f_1(u_0) \qquad \text{ou} \qquad u_0 = u_1,\ v_0 = v_1 + f_1(u_1),$$
$$x_1 - x_0 = \xi_1, \qquad y_1 - y_0 = \eta_1 + f_1(x_0),$$
$$x_n - x_0 = n\xi_1; \qquad y_n - y_0 = n\eta_1 + \sum_{k=0}^{k=n-1} f_1(x_0 + k\xi_1).$$

Le vecteur N_0N_n/n tend vers un point unique $[\xi_1,\ \eta_1 + \varphi(x_0),\ 1]$, le même pour tous les points M_0 du cercle $c^1(0,\ x_0)$, méridien $(x = x_0,\ z = 0)$ de $C^2(0)$.

Au bout d'un tour décrit autour de Z^3, tout cercle $c^1(0,\ x_0)$ réapparaît sur $C^2(0)$ en coïncidence avec le méridien $c^1(0,\ x_0 + \xi_1)$. Pendant cette révolution, $c^1(0,\ x_0)$ a glissé d'une pièce sur lui-même de l'angle $\eta_1 + f_1(x_0)$.

Si ξ_1 est irrationnel, tous les cercles $c^1(0,\ x_0 + n\xi_1)$ sont distincts. *Il n'y a pas de cycle.* $\varphi(x_0) = \int_0^1 f_1(t)\,dt$ est indépendant de x_0. *Le vecteur* N_0N_n/n *a une position limite, indépendante de* N_0.

Si ξ_1 est rationnel, et vaut r/s (irréductible), $c^1(0,\ x_0)$ réapparaît sur $C^2(0)$ en s positions distinctes. Au bout de s tours autour de Z^3, $c^1(0,\ x_0)$ est revenu à sa position initiale, ayant glissé sur lui-même de l'angle $s[\eta_1 + \varphi(x_0)]$ et avec $\varphi(x_0) = (1/s) \sum_{k=0}^{k=s-1} f_1[x_0 + (k/s)]$. Ce dernier angle dépend de x_0 [à moins que $f_1(t)$ ne soit une série trigonométrique en $2\pi t$, où manqueraient les termes

de tous les rangs multiples de s, sauf le rang zéro]; $\eta_1 + \varphi(x_0)$ varie continûment et décrit un intervalle inférieur en longueur à l'oscillation de f_1.

Si $\eta_1 + \varphi(x_0)$, dont la période est $1/s$, prend une valeur rationnelle (i/js), i/j étant irréductible, tous les points de $c^1(0, x_0)$ décriront un cycle de périodes jr, i, js. A toute fraction irréductible i/j correspondent s cercles $c^1(0, x_0)$ (équidistants), se reproduisant cycliquement par chacun de leurs points avec le même système particulier de périodes. Les cycles sont partout denses sur S^3. En conséquence, le rapport N_0/N_n dépend de N_0.

Si $\eta_1 + \varphi(x_0)$ est irrationnel, les trajectoires des points de $c^1(0, x_0)$ ne se ferment pas.

2*b*. Mais déjà pour le domaine $G_{1,2}$, l'itération indéfinie de la liaison (N_0, N_1) ne donne pas de résultats immédiatement apparents. Avec $x_0 = u_2$, $y_0 = v_2$, $x_1 = \xi_1 + u_0$, $y = \eta_1 + v_0$:

$$u_0 = u_1, \qquad v_0 = v_1 + f_1(u_1); \qquad u_1 = u_2 + f_2(v_2), \qquad v_1 = v_2;$$
$$x_1 - x_0 = \xi_1 + f_2(y_0), \qquad y_1 - y_0 = \eta_1 + f_1[x_0 + f_2(y_0)] = \eta_1 + f_1(x_1 - \xi_1)$$

Nous observons que si $q_1 - 1$, $q_2 - 1$ sont les plus grands entiers inférieurs à l'oscillation de f_1, de f_2, d'une part l'équation $\xi_1 + f_2(y_0) = r$ entier a des solutions y_0 correspondant à $q_2 - 1$ valeurs consécutives de r. Pour ces valeurs de y_0, $f_1(x_1 - \xi_1) = f_1(x_0 - \xi_1)$, l'équation

$$y_1 - y_0 = m \text{ entier} = \eta_1 + f_1(x_0 - \xi_1)$$

a des solutions x_0 (comprises entre 0 et 1) correspondant à $q_1 - 1$ valeurs consécutives de m. Chaque couple (x_0, y_0) ainsi lié définit un point $N_0(x_0, y_0, 0)$ origine d'un cycle à périodes $(r, m, 1)$, et il y a $(q_1 - 1)(q_2 - 1)$ groupes distincts de ces périodes.

Nous avions montré la possibilité de réaliser ce même nombre de cycles primaires, par un procédé empirique, sans conservation des aires.

Pour les cycles à deux tours décrits autour de Z^3 avec les conditions

$$x_2 - x_0 = 2\xi_1 + f_2(y_0) + f_2(y_1) = r, \qquad y_2 - y_0 = 2\eta_1 + f_1(x_1 - \xi_1) + f_1(x_2 - \xi_1) = m,$$

on a deux équations en x_0 et y_0.

Voici ces équations :

$$2\xi_1 + f_2(y_0) + f_2[y_0 - \eta_1 - f_1(x_0 - \xi_1)] = r; \qquad 2\eta_1 + f_1[x_0 + f_2(y_0)] + f_1(x_0 - \xi_1) = m.$$

Les lignes correspondantes se croisent déjà aux points engendrant les cycles d'un tour; l'oscillation des seconds membres étant accrue, sans doute y a-t-il d'autres points communs, fournissant des cycles à périodes $(r, m, 2)$ (r et m non tous deux pairs).

Nous laissons au lecteur le soin de chercher le parti à tirer de ces observations.

3. α et β étant deux nombres irrationnels, linéairement indépendants (il n'existe pas de relation $a\alpha + b\beta + c = 0$ en nombres entiers a, b, c), il est possible de créer sur un exemple des conditions analogues au cas singulier de Poincaré pour l'équation unique. Le point $i_n(N_0)$ tendra vers $(\alpha, \beta, 1)$ indépendamment de N_0 et, sur $C^2(0)$, les points $M_n(x_n, y_n, n)$ appartenant à $T(M_0)$ ont leurs ensembles d'accumulation $J^2_+(M_0)$, $J^2_-(M_0)$, pour $n+\infty$ et $n-\infty$, identiques à la fois entre eux et à un ensemble parfait totalement discontinu J^2 indépendant de M_0.

Soient α_n, β_n les parties fractionnaires de $n\alpha$, de $n\beta$ $[(0 < (\alpha_n \text{ et } \beta_n) < 1$, sauf $\alpha_0 = \beta_0 = 0)]$. Les points (α_n, β_n) sont partout denses dans G_0. Au point $N_0(x_0, y_0, 0)$ de G_0 correspondra un point $N_1(x_1, y_1, 1)$, x_1 étant fonction de x_0 seul et y_1 fonction de y_0 seul. Il nous suffira de décrire la liaison $x_1(x_0)$, la liaison $y_1(y_0)$ étant toute pareille.

Donnons nous deux suites de nombres positifs ε_n, ε'_n (on peut faire varier n de 0 inclus à $+\infty$, ou de $-\infty$ à $+\infty$), vérifiant $\Sigma\varepsilon_n = 1 - a$, $\Sigma\varepsilon'_n = 1 - b$, avec $0 \leq a$, $0 \leq b$; ensuite $g(u)$, $h(v)$, deux fonctions continues croissantes, réalisant $g(0) = h(0) = 0$ et $g(1) = a$, $h(1) = b$.

(u, v) étant un point de G_0, nous changeons u en x_0 par la règle suivante : Pour $0 \leq u \leq 1$:

$$x_0(u) = \varepsilon_0 + (0\,\Sigma\,u)\,\varepsilon_n + \omega\varepsilon_p + g(u)\,;$$

$(0\,\Sigma\,u)\,\varepsilon_n$ signifie [1] la somme des nombre ε_n relatifs aux points α_n situés sur l'intervalle $(0, u)$ (extrémités exclues); ω est nul si u diffère de tous les $\alpha_n (u \neq \alpha_p)$ et ω prend toutes les valeurs du segment $(0, 1)$ si $u = \alpha_p$. Posons

$$\xi_p = \varepsilon_0 + (0\,\Sigma\,\alpha_p)\,\varepsilon_n + g(\alpha_p).$$

Au point α_p correspond le segment $\eta^p_0\,(\xi_p \leq x_0 \leq \xi_p + \varepsilon_p)$; $x_0(0)$ décrit le segment $\eta^0_0\,(0, \varepsilon_0)$; $x_0(1) = 1$. Le segment $0 \leq u \leq 1$ est changé en $0 \leq x_0 \leq 1$, et $u(x_0)$ est continu, non décroissant, stationnaire sur les segments η^p_0 (comparer avec AM II, p. 897-899).

La définition se complète par $x_0(u+r) = r + x_0(u)$ r entier; $u(x_0)$ est continu, pour toute valeur de x_0, et de période 1 en x_0.

Si l'on retire du semi-segment $(0 < x_0 \leq 1)$ les intervalles η^p_0, il reste un ensemble parfait totalement discontinu γ_0 d'extrémités $(\varepsilon_0, 1)$, de longueur $g(u)$ sur l'intervalle $[0, x_0(u)]$.

La correspondance (x_0, x_1) $(0 \leq x_0 \leq 1)$ sera définie par $x_1 = x_0(u+\alpha)$ si $x_0 = x_0(u)$. Soit s_1 l'entier $\alpha - \alpha_1$; $x_0(u+\alpha) = s_1 + x_0(u+\alpha_1)$. Si $u + \alpha_1 < 1$, nous avons déjà l'expression de $x_0(u+\alpha_1)$. Si $u > 1 - \alpha_1$, $x_0(u+\alpha) = s_1 + 1 + x_0(u + \alpha_1 - 1)$. Pour $x_0 = 0$, $x_1 = s_1 + \xi_1$.

Soit $u = \alpha_p$; $\alpha_p + \alpha_1 = \alpha_{p+1}$ si $\alpha_p + \alpha_1 < 1$; sinon, $\alpha_p + \alpha_1 = 1 + \alpha_{p+1}$. L'ensemble parfait γ_0 a été changé en γ_1 par translation $(s_1 + \xi_1\ 0, 1)$. Les intervalles contigus η^p_0 à γ_0 et η^{p+1}_1 $(= \eta^{p+1}_0)$ à γ_1 se correspondent. On fait sur

eux varier x_1 linéairement en x_0, x_1 et x_0 croisent continûment ensemble; [on peut réaliser des correspondances où x_1 possède en x_0 une dérivée continue sur tout le segment (o, 1) (AM. II, p. 900)].

Pareillement la fonction $y_0(v)$, changeant $0 \leqq v \leqq 1$ en $0 \leqq y_0 \leqq 1$, $y_0 - v$ étant périodique de période 1, fait apparaître sur Oy un ensemble parfait totalement discontinu γ'_0 de mêmes extrémités que le segment $[0, (\varepsilon'_0 \leqq y \leqq 1), 0]$. Dans G_0, un ensemble parfait totalement discontinu Γ_0 est formé des points se projetant dans γ_0 sur Ox et dans γ'_0 sur Oy.

La correspondance $y_1(y_0)$ se définit par $y_1 = y_0(v+\beta)$ si $y_0 = y_0(v)$; y_1 croît avec y_0. Les segments joignant $N_0(x_0, y_0, 0)$ à $N_1(x_1, y_1, 1)$ sont disjoints. On en fait un réseau normal, définissant un système différentiel périodique.

γ'_0 se change en γ'_1 sur la droite $x=0$, $z=1$; Γ_0 devient Γ_1. Sur le parallèle $y=0$, sur le méridien $x=0$, de $C^2(0)$, respectivement γ_0 et γ_1, γ'_0 et γ'_1 sont représentés par les mêmes ensembles parfaits j, j'; J^2, ensemble parfait de $C^2(0)$ formé des points dont les méridiens et les parallèles rencontrent respectivement j et j', représente sur $C^2(0)$, Γ_0 et Γ_1.

Passons à l'itération de (N_0, N_1) et à l'ensemble des points de rencontre M_n de $T(M_0)$ avec $C^2(0)$.

$N_n(x_n, y_n, n)$ est défini par $x_n = x_0(u+n\alpha)$, $y_n = y_0(u+n\beta)$ si $x_0 = x_0(u)$, $y_0 = y_0(v)$. Soit $s_n = n\alpha - \alpha_n$; $x_n = s_n + x_0(u+\alpha_n)$ si $u < 1 - \alpha_n$ et $x_n = s_n + 1 + x_0(u+\alpha_n - 1)$ si $u > 1 - \alpha_n$(u, v est dans G_0). Donc x_n/n tend vers α; et de même y_n/n tend vers β. Le point $i_n(N_0)$ tend vers $(\alpha, \beta, 1)$ indépendamment de N_0.

D'autre part, si $u_n = u + \alpha_n$ (ou $u + \alpha_n - 1$), $v_n = v + \beta_n$ (ou $v + \beta_n - 1$), les points $(u_n, v_n, 0)$ sont situés et partout denses sur $G_0(n < 0$ ou $n < 0)$; $\mu_n[x_0(u_n), y_0(u_n), 0]$ est le point de G_0 congru à N_n.

Si $N_0[x_0(u), y_0(v), 0] = \mu_0$ est sur Γ_0, les μ_n sont tous et partout denses sur Γ_0; si M_0 est sur J^2 les M_n (aussi bien $n > 0$ et $n < 0$) sont tous, et partout denses, sur J^2.

Si N_0 est étranger à Γ_0, les μ_n sont isolés, mais Γ_0 est leur ensemble d'accumulation, indépendamment de N_0. Si M_0 est étranger à J^2, les M_n sont isolés, et leur ensemble d'accumulation (soit pour $n + \infty$, soit pour $n - \infty$) est J^2, indépendamment de M_0.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1691.

(2) Cette notation est fréquemment utilisée dans mon *Mémoire sur la dérivation* où elle est introduite p. 10.

HYDRAULIQUE. — *Sur les tourbillons.* Note (*) de M. **Charles Camichel.**

L'auteur continue l'étude des tourbillons produits par l'écoulement de l'eau contenue dans un bassin muni à sa partie inférieure d'un orifice en mince paroi ; en redonnant les figures mal venues de la Note précédente ([1]).

Rappelons d'abord comment on détermine la région dans laquelle on place les contours le long desquels on mesure la circulation :

Donnons d'abord des coupes verticales du tourbillon par un plan passant par l'axe de l'orifice en mince paroi (*fig.* 2, planche; figure 7 du 26 août 1957) ([2]), (*fig.* 3, planche; *fig.* 11, planche au verso). Ces coupes sont intéressantes car elles nous renseignent sur la structure du tourbillon central, mais elles donnent peu d'indications exactes sur les enrobements pour la raison suivante : l'emploi du colorant dans les conditions où il est fait provoque l'agglomération des filets voisins. Considérons l'une de ces coupes, par exemple figure 2 : Dans la rotation en bloc autour de l'axe, les filets de l'enrobement s'approchent du tourbillon central, le rencontrent, rétrogradent et descendent en décrivant autour de l'axe des courbes spirales qu'on ne distingue pas, sauf la plus rapprochée de l'axe (*fig.* 2, planche), parce qu'elles sont en dehors du plan éclairé et dont le pas augmente en même temps qu'elles se rapprochent de l'axe. Dans ce mouvement, les filets voisins s'agglomèrent en formant une couche mince de colorant qui entoure le tourbillon central. On voit très bien ces couches en observant directement le tourbillon par-dessus la surface libre. C'est l'intersection de ces couches par le plan vertical éclairé passant par l'axe de l'orifice qui donne dans les figures 2, 3, 11 les courbes en forme de poire qu'elles présentent. Quand le filet de colorant est assez épais son intersection avec le plan éclairé apparaît sous la forme de petits cercles, boules qui se distinguent de la courbe de colorant reliant les filets voisins (*fig.* 11). On remarque aussi ces boules (*fig.* 2) surtout à la partie inférieure. L'écartement de deux boules consécutives de la même couche de colorant augmente quand on considère des points de plus en plus bas (*fig.* 11), ce qui prouve l'augmentation du pas des courbes décrites en descendant. On voit donc que l'emploi du colorant pour rendre visibles les filets des enrobements ne réussit qu'imparfaitement et qu'il a le très grave défaut d'altérer le phénomène étudié. Pour avoir une représentation exacte des enrobements il nous faut revenir à l'emploi de l'aluminium seul mis à l'avance comme nous l'avons déjà expliqué ([3]). C'est ce que nous allons voir.

Les enrobements les plus rapprochés du tourbillon, dans la partie supérieure de celui-ci, sont constitués en réalité par des courants horizontaux aboutissant au tourbillon. Pour le montrer, il suffit d'observer les coupes

verticales situées à des distances déterminées de l'axe (*fig.* 4, planche; figure 6 du 26 août 1957) [2]. Dans ces dernières, les filets horizontaux *rendus visibles par l'aluminium* se traduisent par des traits parallèles à la surface libre horizontale. On cherche et l'on trouve ainsi la région où les vitesses sont horizontales et dans laquelle on placera les contours le long desquels on déterminera la circulation en photographiant à travers la surface libre la coupe horizontale du tourbillon et des enrobements. Nous avons montré comment cette photographie pouvait se faire correctement.

Les ouvrages possédant un plan de symétrie horizontal ou vertical seront commodes parce qu'ils permettront de déterminer par une simple photographie, la circulation le long des contours placés dans ce plan et, par conséquent, l'intensité du tourbillon.

Pour la mesure du tourbillon, il sera aussi commode de photographier la surface libre où les vitesses sont horizontales. C'est, en général, dans la surface libre, à condition bien entendu qu'elle ne soit en aucune façon altérée, que nous placerons les contours le long desquels nous mesurerons la circulation.

La Note du 26 août 1957 renferme la description d'une mesure; nous en donnerons d'autres exemples dans les lignes suivantes :

Le tourbillon central. — Nous avons photographié la surface libre du tourbillon avec le dispositif habituel pour la mesure des vitesses. La figure 5 (planche) (figure 5 du 26 août 1957) représente le spectre obtenu.

Nous déduisons des mesures le tableau suivant des circulations le long des divers contours placés autour de l'axe, dans la partie horizontale de la surface libre du tourbillon, c'est-à-dire en dehors de la cavitation.

Film du 23 *août* 1958.

Orifice de 6 mm de diamètre, charge 3 cm, veine libre à la sortie de l'orifice.
T = 18°,4 (*fig.* 5, planche).

Rayons des contours autour de l'axe R (cm).	Circulations Γ.	Rayons des contours autour de l'axe R (cm).	Circulations Γ.
2,07	16,56	0,64	15,90
1,76	16,70	0,59	15,55
1,43	16,51	0,56	15,25
1,22	16,59	0,52	14,90
1,05	16,62	0,46	14,22
0,92	16,65	0,43	13,60
Limite du tourbillon central		0,38	13,18
0,88	16,55	0,35	12,51
0,77	16,30		

L'examen de ce tableau montre que la circulation le long des contours reste sensiblement constante du contour de rayon 2,07 cm jusqu'au contour

de rayon 0,92 cm, ce qui montre l'existence d'un potentiel des vitesses dans cette zone. A partir du rayon de 0,92 cm, la circulation le long des contours diminue à mesure que les contours pénètrent davantage dans le tourbillon. La limite du contour central à la surface libre est donc la circonférence de 0,92 cm de rayon. L'intensité du tourbillon est donnée par la circulation $\Gamma = 16{,}60$ qui est égale au double de la somme des intensités de tous les tubes tourbillons traversant le contour de 0,92 cm de rayon.

C'est la recherche et la réalisation des conditions les meilleures pour la production du tourbillon qui nous a obligés à travailler sur un tourbillon de dimensions aussi faibles (3 cm de hauteur et 1,84 cm de diamètre dans la partie la plus évasée, dans un bassin de $100 \times 40 \times 50$ cm. L'observation la plus simple, celle d'un bassin qui se vide et qui ne manifeste l'existence d'un tourbillon que lorsque le niveau de l'eau au-dessus de l'orifice devient assez faible, confirme notre manière de voir.

Le tourbillon extérieur. — Pour mieux connaître le tourbillon, il était nécessaire de photographier une portion plus étendue de la surface libre. Nous avons dû pour cela nous contenter, pour le moment, de photographier un secteur BOA de 30° et de 10 cm de rayon (*fig.* 6, planche); chaque contour OABO comprend, sur le secteur, le rayon OA, l'arc de cercle AB et le rayon BO. La circulation le long des rayons étant nulle, il ne faut faire intervenir que la circulation Γ_{AB} le long de l'arc AB.

Pour éviter toute détérioration des photographies, nous ne traçons pas les contours OABO sur celles ci; le lecteur les rétablira facilement.

La même expérience que la précédente nous a donné les résultats suivants :

Film du 7 juin 1958.

Orifice 7 mm, charge au-dessus de l'orifice : 3 cm.
Robinet de révolution autour de l'axe, débit 250 cm³ en 9,8 s. T = 16°,2.

Rayons des contours autour de l'axe R (cm).	Circulations Γ_{AB}.	Rayons des contours autour de l'axe R (cm).	Circulations Γ_{AB}.	Rayons des contours autour de l'axe R (cm).	Circulations Γ_{AB}.
9,5	2,85	4,41	2,18	1,78	2,06
8,2	2,74	3,88	2,20	1,53	2,06
6,8	2,65	(*)		1,36	2,02
6,01	2,63	3,52	2,07	(**)	
5,6	2,50	3,12	2,08	1,21	2,01
5,08	2,35	2,58	2,03	1,14	1,96
4,92	2,36	2,24	2,08	1,02	1,94
		2,06	2,12	0,67	1,67

(*) Limite du tourbillon extérieur.
(**) Limite du tourbillon central.

L'examen de ce tableau montre que la circulation Γ_{AB} diminue du contour de 9,5 cm de rayon jusqu'au contour de rayon compris entre 3,88 et 3,52 cm; c'est la limite du tourbillon extérieur. A partir de ce contour, la circulation Γ_{AB} reste sensiblement constante, ce qui montre l'existence d'un potentiel des vitesses dans cette région, jusqu'à un contour ayant un rayon compris entre 1,36 et 1,21 cm. C'est la limite du tourbillon central que nous avons déjà signalée dans le paragraphe précédent. Après ce contour, la circulation diminue à mesure qu'on pénètre davantage dans le tourbillon central.

Si la limite et l'intensité du tourbillon central ne sont pas les mêmes que dans l'expérience précédente, c'est que le mode de production du tourbillon est différent dans les deux cas, comme on le voit sur les titres des tableaux.

Nous avons donc un tourbillon extérieur. L'existence de ce tourbillon ne modifie en rien ce que nous avons déjà dit dans nos publications précédentes. Les contours que nous avons fait intervenir pour le calcul du tourbillon central étaient tous de rayons inférieurs à celui de la limite du tourbillon extérieur.

Détermination des flux du vecteur-tourbillon à travers différentes sections du tourbillon central. — Nous avons déterminé les flux du tourbillon central :

1° à travers la surface libre;

2° à travers une section horizontale à 7 mm au-dessous de la surface libre;

3° à travers une section horizontale à 14 mm au-dessous de la surface libre;

4° à travers la surface libre, pour savoir si le tourbillon est resté constant pendant toutes les mesures.

Film du 24 septembre 1958.

Orifice 3 mm, charge 3 cm au-dessus du plan de l'orifice en mince paroi.
Robinet de révolution, débit 250 cm³ en 24,2 s. T = 18°1.

	Rayon du contour limite du tourbillon (cm).	Circulation égale au double du flux du vecteur tourbillon à travers le contour correspondant.
Surface libre	1,08	12,72
Section horizontale à 7 mm au-dessous de la surface libre	1,05	12,68
Section horizontale à 14 mm au-dessous de la surface libre	0,90	12,65
Surface libre	1,04	12,53

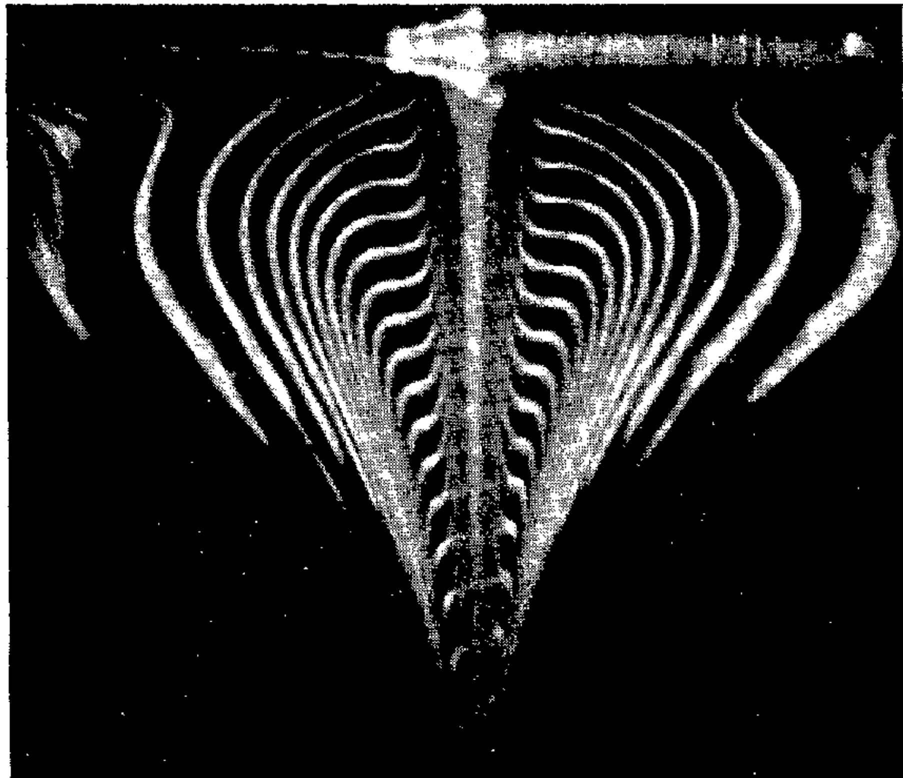


Fig. 2.

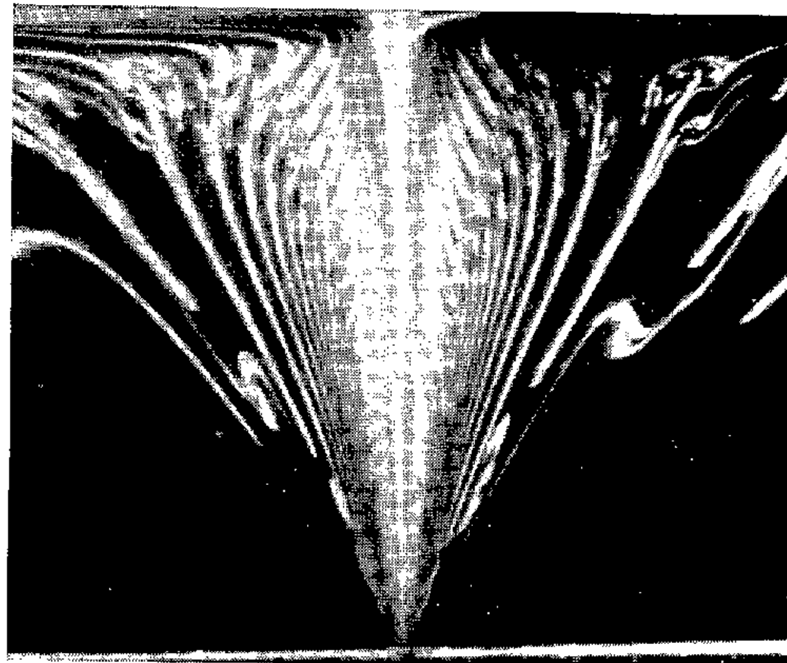


Fig. 3.

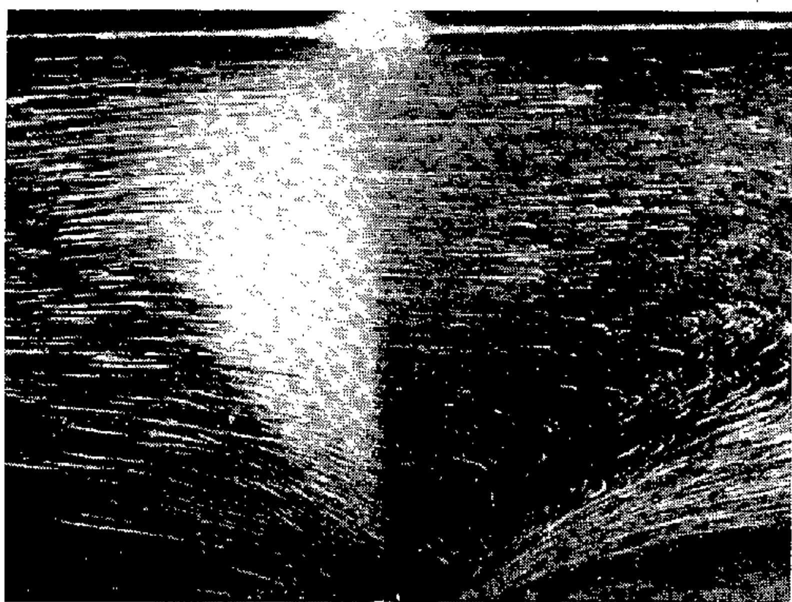


Fig. 4.

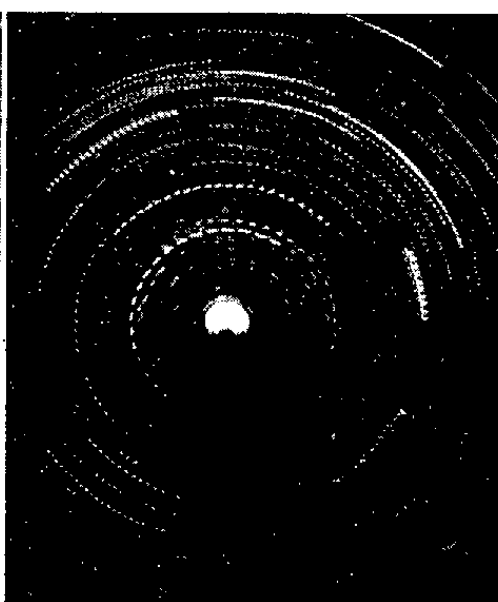


Fig. 5.



Fig. 6.

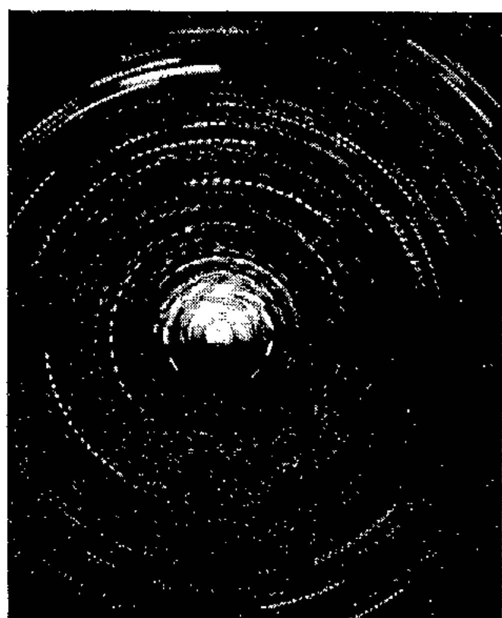


Fig. 7.

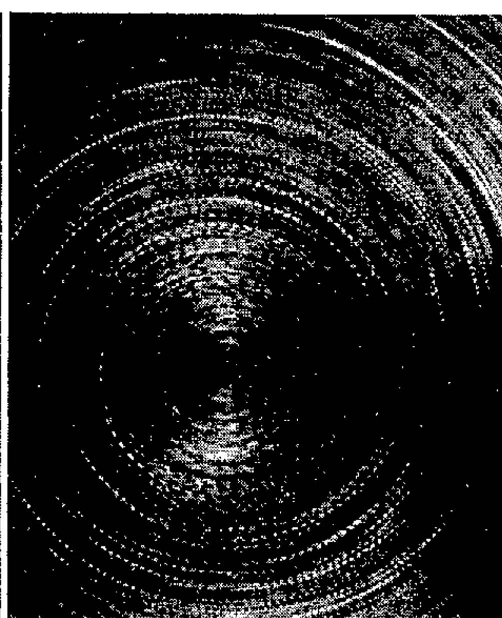


Fig. 8.

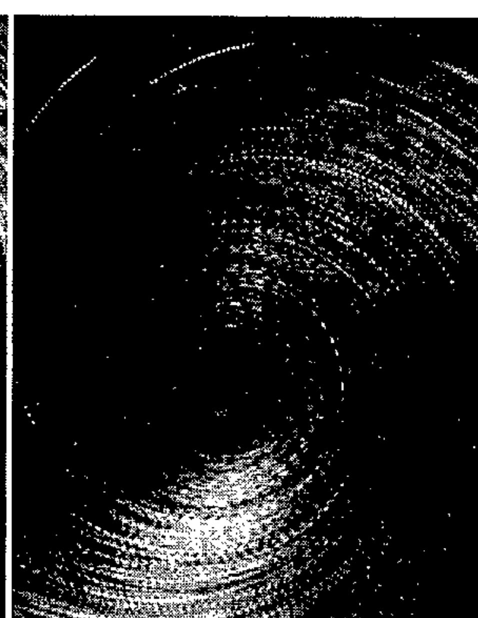


Fig. 9.

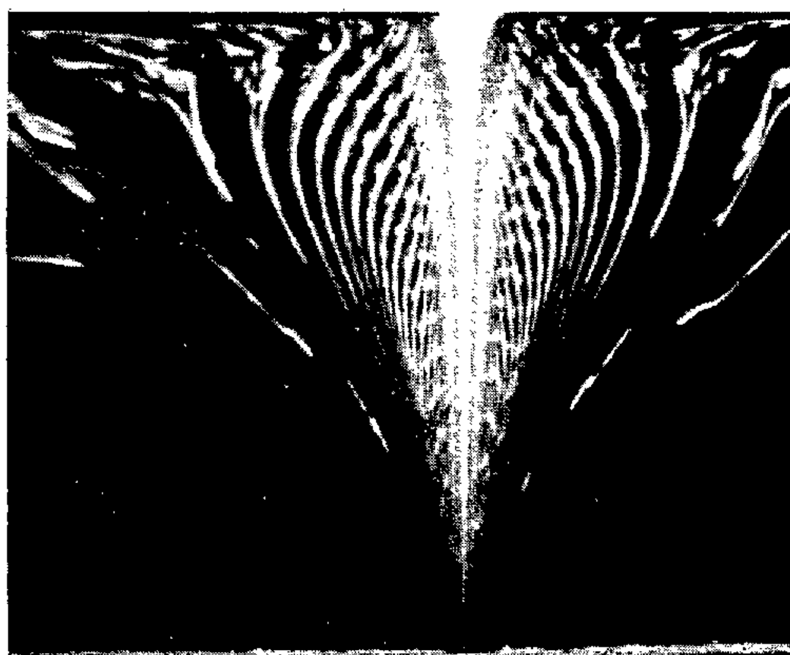


Fig. 11.



A B C



D E F

Fig. 12.

Déplacement du tourbillon produit à l'arête de la plaque marquée en pointillé (*fig.* 1) (²) à partir de cette plaque, en A jusqu'à l'orifice en F. Dans les quatre premières photographies A, B, C, D, la plaque est visible, elle se distingue facilement par rapport au colorant; le biseau de la plaque, côté aval, est seulement éclairé, le côté amont de la plaque ne l'est pas, ce qui donne à tort, l'impression d'une plaque qui n'est pas plane. En A, B, C, D, le tourbillon de la plaque ne débite pas; il peut être mesuré. A partir de E il débite et se transforme en tourbillon central.

Nous ne donnerons que les résultats des mesures au lieu de donner, pour chaque section, le tableau des circulations correspondant aux divers contours, comme nous l'avons fait jusqu'à présent.

Les spectres ayant servi aux mesures sont reproduits dans les figures 7, 8 et 9 (planche).

Malgré une légère diminution de l'intensité du tourbillon, au cours des mesures, qui apparaît dans les quatre mesures, nous vérifions ainsi que le flux du vecteur-tourbillon est le même dans les diverses sections étudiées. Nous avons eu de meilleures vérifications de l'égalité des flux à travers les différentes sections, mais nous avons choisi de préférence ces mesures en raison de la netteté des spectres réalisés.

Nous n'avons pas pu, avec notre méthode, mesurer les flux à travers les sections horizontales plus basses, pour lesquelles les vitesses n'étaient pas horizontales là où il aurait fallu placer les contours.

Transport et transformation du tourbillon produit à l'arête de la plaque inclinée par une ouverture brusque du robinet aval. — La question de l'ouverture brusque du robinet aval sera traitée dans une autre Communication. Aujourd'hui nous complétons seulement ce que nous avons déjà dit dans la Note du 17 août 1957 sur le transport et la transformation du tourbillon produit à l'arête de la plaque inclinée par une ouverture brusque du robinet aval en donnant une meilleure photographie de ce phénomène (*fig.* 12, planche; figure 3 du 26 août 1957).

Cette expérience est faite, comme toutes celles qui précèdent, avec la hauteur d'eau de 3 cm au-dessus de l'orifice, pour laquelle le tourbillon central se forme facilement et se maintient. Il en est tout autrement si la hauteur de l'eau au-dessus de l'orifice est plus grande, par exemple 15 cm : le tourbillon toujours formé à l'arête de la plaque, par l'ouverture brusque, ne tarde pas, après un court déplacement, à s'amortir et à disparaître; c'est parce qu'il ne trouve pas (comme nous l'avons dit plus haut), les conditions nécessaires, d'abord à son maintien, et plus loin à sa transformation.

Citons un autre transport et transformation de tourbillon que M. Monferran a observé en 1953 dans un ajutage rectangulaire ayant un plan vertical de symétrie : le déplacement du tourbillon du front de la veine [5] débouchant dans cet ajutage et sa transformation (dédoublement) en deux rouleaux situés de part et d'autre de celle-ci, rouleaux contribuant à son orientation [4]; là encore, nous avons affaire à un tourbillon produit par une ouverture brusque.

Explication des figures de la planche.

Fig. 2. — Coupe verticale passant par l'axe rendue visible par la fluorescéine.
Fig. 3. — Coupe verticale passant par l'axe rendue visible par la fluorescéine.

Fig. 11. — Coupe verticale passant par l'axe rendue visible par la fluorescéine.

Fig. 4. — Coupe verticale en dehors de l'axe rendue visible par l'aluminium et montrant au milieu les filets horizontaux de l'enrobement.

Fig. 5. — Surface libre de 2,5 cm de rayon.

Fig. 6. — Secteur de la surface libre de 10 cm de rayon.

Fig. 7. — Surface libre.

Fig. 8. — Coupe horizontale à 7 mm au-dessous de la surface libre.

Fig. 9. — Coupe horizontale à 14 mm au-dessous de la surface libre.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1352.

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 870, *fig.* 1 ; p. 873, *fig.* 6 et 7.

(3) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 874.

(4) L. Escande, *Hydraulique générale*, III, p. 160.

(5) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1918.

BIOMÉTRIE. — *Sur l'application des méthodes biométriques à la recherche des affinités entre groupes zoologiques.* Note (*) de MM. **Albert Vandel** et **Jean Matsakis.**

La Zoologie, science de synthèse, se doit de faire appel à des critères de tous ordres : morphologiques, ontogéniques, paléontologiques, physiologiques, écologiques, psychologiques, afin d'éclairer les affinités ou les dissemblances qui apparaissent entre les groupes animaux. Cependant, les caractères morphologiques conservent, ne serait-ce que pour des raisons pratiques, une place privilégiée dans les recherches de cet ordre.

Les méthodes morphologiques classiques permettent de reconnaître assez aisément les « plans d'organisation » qui correspondent aux divisions systématiques majeures. Mais nous savons (1) que les types d'organisation sur lesquels nous fondons nos classifications constituent à l'ordinaire des ensembles hétérogènes. Ils apparaissent constitués par un faisceau de lignées voisines, évoluant parallèlement. Le zoologiste, armé des seules méthodes morphologiques classiques, éprouve les plus grandes difficultés à reconnaître ces lignées, et à les suivre au cours de leurs transformations successives. Il convient donc de faire appel à des méthodes plus raffinées.

Se fondant sur l'étude biométrique du développement et la confrontation de données numériques relatives à des adultes d'espèces différentes, s'efforçant de tenir compte également des relations qui s'instituent entre ontogenèse et phylogenèse, l'un de nous (J. M.) a été conduit à définir des rapports entre profils homologues.

Nos calculs ont été conduits suivant trois procédés différant les uns des autres, mais qui nous ont fourni des résultats concordants. Leur exposé

trouvera place dans une autre publication. Qu'il suffise de signaler que la méthode donnée à titre d'exemple dans la présente Note paraît plus arbitraire que celle qui est utilisée par Mahalanobis [2]; mais son application est relativement aisée, et s'avère aussi efficace en morphologie quantitative. L'un de nous a déjà invoqué le principe de cette méthode dans une Note précédente [3]. Étant donné des groupes d'espèces, G_1, G_2, ..., G_k, nous mesurons sur un individu de chaque espèce, n dimensions homologues, X_{i1}, X_{i2}, ..., X_{in}. Nous calculons ensuite les coefficients de corrélation r_{ij} entre les n dimensions d'un individu du groupe G_i et celles d'un individu du groupe G_j. Nous admettons que la valeur de r traduit la relation de voisinage des deux groupes. On obtient une comparaison plus précise en analysant la table d'intercorrélations par la méthode centroïde. C'est de la configuration des vecteurs dont la projection sur les axes d'un système de références à trois dimensions sont les saturations, que nous déduisons les relations entre les espèces (*fig.* A).

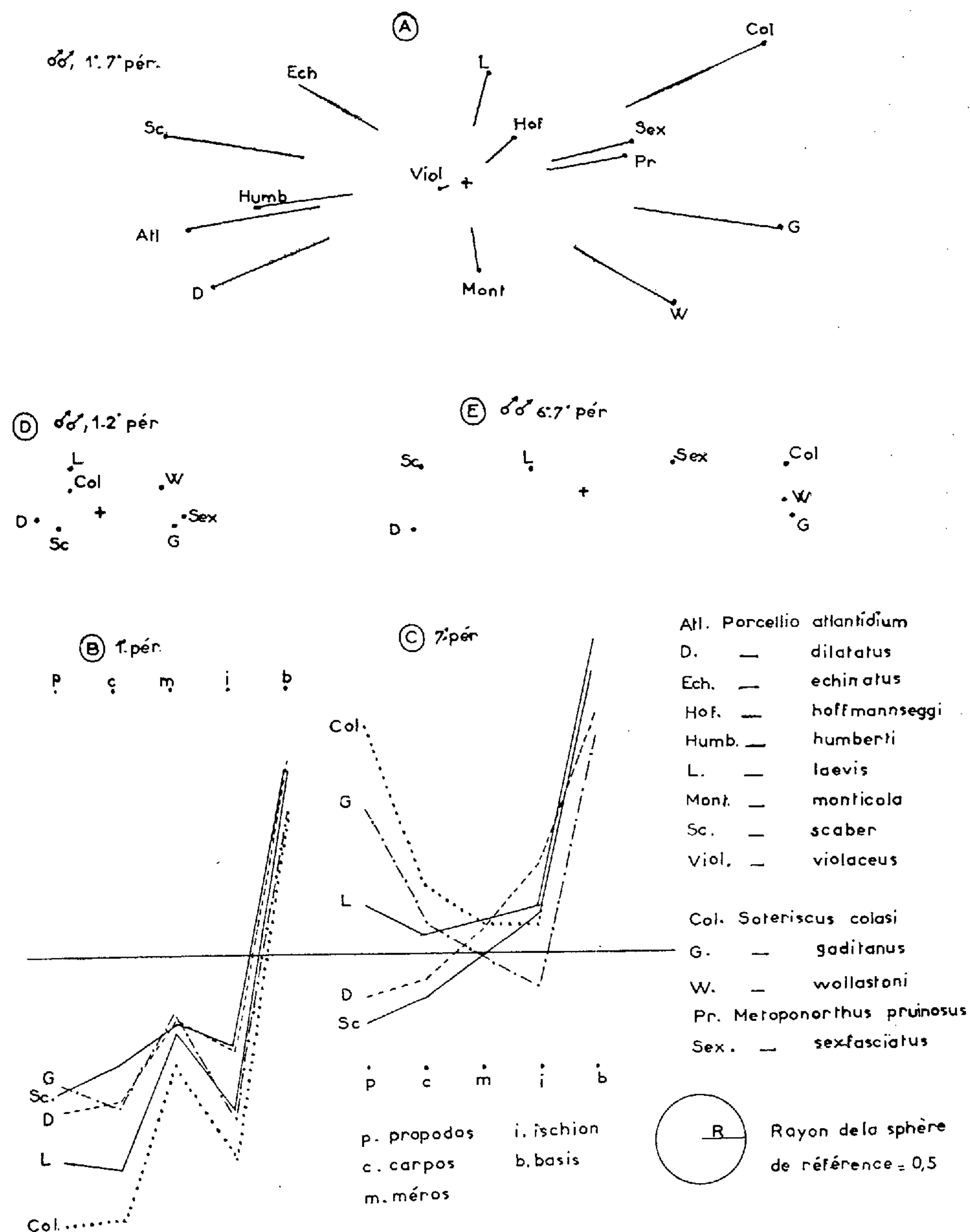
L'analyse qui fait l'objet de la présente Note a porté sur un groupe d'Isopodes terrestres dont l'étude systématique a été poursuivie par l'un de nous (A. V.) : les Porcellionides bitrachéales de l'Europe occidentale, de l'Afrique du Nord et des archipels atlantiques appartenant aux genres *Metoponorthus* et *Porcellio*.

Notre premier soin a été de rechercher les rapports les plus propres à révéler le degré de parenté des groupes d'espèces considérés. Nous nous sommes arrêtés finalement aux dimensions des péréiopodes et de leurs articles, car ce sont les caractères les plus aptes à révéler les affinités entre espèces appartenant au même genre ou à des genres voisins. Les sept paires de péréiopodes des Isopodes peuvent être groupées en trois catégories : les trois paires antérieures (I, II et III), la paire médiane (IV) et les trois paires postérieures (V, VI et VII). Les données les plus instructives découlent de la comparaison des péréiopodes antérieurs entre eux, de celle des péréiopodes postérieurs entre eux, et enfin de la confrontation des péréiopodes antérieurs et des péréiopodes postérieurs. Des mesures ont été prises sur des individus de l'un et l'autre sexes. Les écarts observés sont de même sens, mais ils sont plus prononcés chez le mâle que chez la femelle.

Nous donnons un bref résumé des résultats obtenus par cette méthode :

1° L'analyse biométrique confirme pleinement l'indépendance d'une lignée de Porcellions, reconnue depuis longtemps par l'un de nous [4], [5], [6], et dénommée « groupe atlantique » ou « groupe *scaber* ». Ce groupe rassemble des Porcellions qui peuplent les archipels macaronésiens, le Maroc et les régions occidentales de la péninsule ibérique. Cinq espèces ont été étudiées au point de vue biométrique, deux espèces européennes (*P. scaber* Latreille et *P. dilatatus* Brandt), deux espèces bético-rifaines (*P. echinatus* Koch

et *P. humberti* Paulian de Félice), et enfin une espèce madérienne (*P. atlantidium* Paulian de Félice). La représentation graphique des données numériques (*fig.* A) montre le groupement de ces espèces en un faisceau qui



s'oppose à tous les autres Porcellionides bitrachéates. Du point de vue de la biométrie des péréiopodes, le groupe atlantique se distingue par le fait que la différence de longueur entre péréiopodes antérieurs et péréiopodes postérieurs est moins marquée que dans les autres représentants du genre

Porcellio; par ailleurs, les articles distaux des péréiopodes antérieurs sont plus longs que chez les autres Porcellions, tandis que les articles distaux des péréiopodes postérieurs sont plus courts (*fig.* B et C).

2° Tous les autres représentants du genre *Porcellio* se groupent en un faisceau de lignées proches les unes des autres. L'analyse biométrique confirme pleinement ce que l'étude morphologique avait déjà clairement établi ([5]), ([6]), à savoir l'étroite parenté des groupes nord-africain (groupe *lævis*) et bético-rifain (groupe *hoffmannseggi*) (*fig.* A). Il convient en suite de cette nouvelle confrontation de les tenir comme de simples subdivisions d'une même lignée fondamentale.

3° Le groupe tyrrhénien (groupe *monticola*) occupe une position moyenne. Ceci est vrai pour *monticola*, et plus encore pour *violaceus* (*fig.* A) qu'on doit tenir pour la forme type de ce groupe ([7]).

4° L'étroite parenté des deux représentants du genre *Metoponorthus*, qui ont été soumis aux épreuves biométriques (*sexfasciatus* Budde-Lund et *pruinosus* Brandt) se trouve confirmée (*fig.* A). Nous en tirons un double enseignement.

Du point de vue systématique, le genre *Metoponorthus* qui servait autrefois de refuge à maintes formes d'affinités incertaines, devient un genre homogène, limité aux quatre sous-genres : *Polytretus* (type *sexfasciatus* B.-L.), *Lusitoniscus* (type *cingendus* Kinahan), *Metoponorthus* (type *pruinosus* Brandt) et *Myrmeconiscus* (type *myrmecophilus* Stein).

Du point de vue phylétique, l'analyse biométrique a mis en lumière des relations insoupçonnées jusqu'alors : le genre *Metoponorthus* prend place dans l'assemblage de faisceaux correspondant aux Porcellions des groupes *lævis*, *hoffmannseggi* et *monticola*, mais *il s'oppose nettement au groupe atlantique* (groupe *scaber*). Ainsi, la répartition des Porcellionides bitrachéates entre les deux genres *Metoponorthus* et *Porcellio*, qui découlait des études de morphologie classique, n'apparaît plus valable du point de vue phylétique. Le genre *Porcellio* est constitué d'un ensemble de lignées ayant atteint le même stade d'organisation, mais appartenant à des ensembles phylétiques différents.

5° L'un de nous ([8]) a rassemblé plusieurs espèces atlantiques et bético-rifaines dans une unité systématique qui a reçu le nom de *Soteriscus*; elle a tout d'abord été tenue pour un sous-genre de *Metoponorthus*. L'analyse biométrique qui a porté sur quatre espèces, *colasi* n. sp. ([9]), *wollastoni* Paulian de Félice, *gaditanus* Vandel et *fuscovariegatus* (Lucas), a démontré l'indépendance de ce groupement qui se détache nettement du genre *Metoponorthus*. Il convient donc d'élever *Soteriscus* au rang de genre. *Soteriscus* paraît se rapprocher par certains caractères du groupe *lævis* (*fig.* C et D). Par contre, il s'oppose nettement au groupe atlantique (*fig.* A).

6° Une donnée fort intéressante ressort de l'analyse biométrique de *Soteriscus colasi*. Cette espèce se rapproche des autres représentants du genre, lorsqu'on fait appel aux données numériques relatives aux péréiopodes postérieurs (*fig.* E); mais elle s'en éloigne considérablement lorsqu'on tient compte des mesures effectuées sur les péréiopodes antérieurs (*fig.* D). Nous pensons pouvoir rendre compte de cette anomalie apparente en invoquant une condition évolutive qui paraît générale chez les Isopodes terrestres ([10]), ([11]) : à savoir que l'*évolution de la région antérieure précède celle de la moitié postérieure du corps*. Ce décalage apparaît très nettement au cours de la genèse du type volvationnel qui permet à certains Isopodes de se rouler en boule. Les *Spelæoniscidæ* du genre *Spelæoniscus*, les *Armadillidiidæ* appartenant aux genres *Eleoniscus*, *Typhlarmadillidium* et *Troglarmadillidium*, l'Eubélidé *Microcercus abyssinicus* Barnard, possèdent une région antérieure répondant au type volvationnel, mais le telson et les uropodes ont conservé le type porcellionien.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) A. Vandel, *Rev. gén. Sc.*, 224, 1947, p. 760-762.

(2) C. R. Rao, *Advanced Statistical Methods in Biometric Research*, New York and London, 1952.

(3) J. Matsakis, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 584.

(4) A. Vandel, *Anaïs d. Fac. Cienc. Pôrto*, 30, 1946, p. 135-427.

(5) A. Vandel, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, N. S., série A, Zool., 3, 1951, p. 81-192.

(6) A. Vandel, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, (2), 28, 1956, p. 124-128.

(7) A. Vandel, *Rev. franç. Entomol.*, 25, 1958, p. 129-148.

(8) A. Vandel, *Rev. franç. Entomol.*, 23, 1956, p. 21-30.

(9) Cette espèce sera décrite dans un Mémoire en préparation consacré à la faune isopodique de Madère.

(10) E. G. Racovitza, *Archiv. Zool. exper. gen.*, 37, 1907, p. 145-225.

(11) A. Vandel, *Bull. Biol. France-Belgique*, Suppl. 30, 1943, p. 1-136.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

M. **René Dujarric de la Rivière** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie deux livres qui viennent de paraître.

Le premier est intitulé : « *La vie et l'œuvre de Lavoisier d'après ses écrits* » et nous l'avons écrit en collaboration avec Mlle Madeleine Chabrier, Conservateur à la Bibliothèque Nationale ([1]).

Dans une première partie, biographique, nous avons tenté de faire revivre, en le replaçant dans son milieu, l'homme éminent qui a su se distinguer aussi bien dans ses fonctions administratives que dans ses travaux scientifiques ou économiques. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de mettre en relief la

personnalité du grand chimiste en prenant pour base l'analyse de ses écrits, en essayant même de dégager par l'étude de ceux-ci, les principes de sa méthode de travail. Citant différents textes, nous avons montré, en particulier, que Lavoisier proposant, en septembre 1787, à l'Assemblée de l'Orléanais, la création d'une « Caisse de retraite contre la vieillesse et d'assurance contre les atteintes de la misère » a fait la première tentative d'une organisation de solidarité sociale.

L'autre livre est un ouvrage purement technique. Il est le second volume paru d'une collection dont nous avons pris la direction et qui porte le titre de « Techniques de base » (2). Cette collection est constituée par de petits manuels dans lesquels les auteurs s'efforcent de donner, avec le maximum possible de précision, la description de méthodes d'analyse qu'ils ont sélectionnées et qui toutes ont fait la preuve de leur valeur. Le livre actuel intitulé : « *Diagnostic de laboratoire en Mycologie médicale* » a été rédigé par MM. GABRIEL SEGRETAIN, ÉDOUARD DROUHET et FRANÇOIS MARIAT dont la compétence en Mycologie médicale est bien connue.

(1) Albin Michel, Édit., Paris, 1959.
(2) Éditions de la Tourelle, 24, rue de la République, à Saint-Mandé (Seine), 1959.

M. **DMITRY SKOBELTZYNE** adresse en hommage un volume contenant la traduction en langue russe des Œuvres choisies scientifiques de **FRÉDÉRIC JOLIOT-CURIE** dont il a écrit la *Préface*, suivie d'une courte Notice nécrologique sur **IRÈNE JOLIOT-CURIE.**

Dans ce volume, publié en 1957, est inclus un aperçu en langue française, écrit expressément pour cette édition par Frédéric Joliot-Curie sur l'ensemble de ses travaux.

M. **HIPPOLYTE PARODI** communique un Mémoire de M. LUCIEN REINGOLD sur *La combustion permanente sur onde de choc stabilisée.*

M. **GEORGES CURASSON** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage : *Pâturages et aliments du bétail en régions tropicales et subtropicales.*

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Géologie, en remplacement de M. *Charles Mauguin,* décédé

Le nombre de votants étant 62,

M. Jean Wyart obtient....................	46 suffrages
M. Jean Goguel —	7 —
M. Jean Orcel —	5 —
M. Henri Termier —	4 —

M. **Jean Wyart**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Raymond Poisson** est élu Correspondant pour la Section de Zoologie, en remplacement de M. *Paul de Peyerimhoff de Fontenelle*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. **Jacques Millot** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Maurice Caullery*.

M. **René Catala** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

L'Académie est informée :

— de la seconde **Conférence de Prague sur la théorie de l'information, les fonctions statistiques de décision et les processus aléatoires**, organisée par l'Institut de radioélectricité et d'électronique de l'Académie Tchécoslovaque des sciences, du 1er au 6 juin 1959;

— d'un **Congrès Océanographique international**, qui se tiendra à New York, du 31 août au 12 septembre 1959, sous les auspices de l' « American Association for the Advancement of Science », l' « United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization » et le « Special Committee on Oceanic Research of the International Council of Scientific Unions ».

— de la deuxième **World Conference on Earthquake Engineering**, organisée par le « Science Council of Japan » qui aura lieu à Tokyo et Kyoto, du 11 au 18 juillet 1960.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Académie des sciences de Biélorussie. Institut de la Tourbe. *Sapropeli i ikh icpol'zovanie* (*Les limons organiques et leur utilisation*).

2° Division of National Mapping. Department of National Development (Canberra, Australie). *Australian antarctic Territory*, Sheet 42, 43, 44, 45 E; 23, 40, 41, 42, 44, 45 W.

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure des groupes libres.* Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Soit G un groupe multiplicatif libre, engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments générateurs libres (qui ne sont liés que par des relations triviales découlant des axiomes de groupe et de relations identiques). Tout élément non neutre de G est une composition finie réduite d'éléments de A, de la forme (1) $a_{i_1}^{j_1}a_{i_2}^{j_2}\ldots a_{i_r}^{j_r}$, où $a_{i_1}, a_{i_2}, \ldots, a_{i_r}$ sont des éléments (pas nécessairement tous distincts) de A, $a_{i_t}\neq a_{i_{t+1}}$, $t=1, 2, \ldots, r-1$, et $j_1, j_2, \ldots, j_r$ sont des entiers non nuls quelconques. Cette composition est unique, aussi tout élément de G a-t-il un degré bien défini par rapport à tout élément a_i de A, ce degré étant la somme des exposants de a_i dans la composition (1), si a_i figure dans cette composition, ou 0, dans le cas contraire. L'élément neutre 1 de G est de degré nul par rapport à tout élément de A. Le degré du produit bc de deux éléments b et c de G par rapport à a_i est égal à la somme des degrés de b et de c par rapport à a_i, quel que soit $a_i \in$ A. Appelons *base* de G tout système d'éléments générateurs libres. Tout groupe libre non cyclique possède une infinité de bases. Tout élément libre de G appartient à une base de G. Tous les éléments de G ne sont pas libres.

Nous disons qu'un ensemble A d'éléments générateurs d'un groupe G (libre ou non) est *irréductible* si, quel que soit le sous-ensemble fini A^* de A, il n'existe aucun sous-ensemble B^* de G, de puissance inférieure à celle de A^* et tel que tout élément de A^* puisse être obtenu par composition finie d'éléments de B^*. *Toute base d'un groupe libre est irréductible.*

Supposons que le groupe libre G est engendré par un ensemble fini $A=\{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$ d'éléments libres. Soit n un entier quelconque ≥ 2. Soit c un élément de G, soit u_i le degré de c par rapport à a_i et soit λ_i le nombre de la suite 0, 1, ..., $n-1$ qui satisfait la congruence $u_i \equiv \lambda_i \pmod n$, $i=1, 2, \ldots, k$. Nous dirons que c fait partie de la classe $M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}$. Tout élément de G appartient à une classe $M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}$ et à une seule et le groupe G est la réunion des n^k classes $M^{(n)}$. Appelons produit de deux classes $M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}$ et $M^{(n)}_{\mu_1\mu_2\ldots\mu_k}$ l'ensemble des éléments de G de la forme bc, $b\in M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}$, $c\in M^{(n)}_{\mu_1\mu_2\ldots\mu_k}$. On a

$$M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}M^{(n)}_{\mu_1\mu_2\ldots\mu_k}=M^{(n)}_{\nu_1\nu_2\ldots\nu_k},$$

où $\nu_i\equiv\lambda_i+\mu_i \pmod n$, $i=1, 2, \ldots, k$. Avec cette loi de composition, les classes $M^{(n)}$ forment un groupe abélien $\Gamma^{(n)}$ associé à G, dont l'élément neutre est la classe *nulle* $M^{(n)}_{00\ldots0}$, l'inverse d'une classe $M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}$ étant la classe $M^{(n)}_{n-\lambda_1\, n-\lambda_2\ldots\, n-\lambda_k}$.

L'ordre d'une classe $M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}$ considérée comme élément de $\Gamma^{(n)}$ est n/d, où d est le p. g. c. d. de $n, \lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k$. Deux classes $M^{(n)}$ quelconques d'élements de G sont des ensembles d'égale puissance. Le nombre minimum d'éléments générateurs du groupe $\Gamma^{(n)}$ est égal à k. Un tel système de générateurs de $\Gamma^{(n)}$ est formé, par exemple, par les k classes $M^{(n)}_{10\ldots0}$, $M^{(n)}_{01\ldots0}, \ldots, M^{(n)}_{00\ldots1}$. Soit $M^{(n)}_{\lambda_1^i\lambda_2^i\ldots\lambda_k^i}$, $(i=1, 2, \ldots, t)$ $t\geqq 1$ classes $M^{(n)}$. Nous dirons que ces classes sont *indépendantes* si l'égalité

$$(\text{II}) \qquad \left[M^{(n)}_{\lambda_1^1\lambda_2^1\ldots\lambda_k^1}\right]^{\alpha_1}\left[M^{(n)}_{\lambda_1^2\lambda_2^2\ldots\lambda_k^2}\right]^{\alpha_2}\cdots\left[M^{(n)}_{\lambda_1^t\lambda_2^t\ldots\lambda_k^t}\right]^{\alpha_t}=M^{00\ldots0}_{(n)},$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_t$ sont des entiers, implique que $\alpha_i\equiv 0 \pmod n$ quel que soit $i=1, 2, \ldots, t$, et nous disons que les classes envisagées sont dépendantes s'il existe un système d'entiers $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_t$ dont l'un au moins n'est pas $\equiv 0 \pmod n$ et pour lequel l'égalité (II) a lieu. Si les t classes considérées sont indépendantes, le rang de la matrice

$$A=\begin{pmatrix} \lambda_1^1 & \lambda_1^2 & \ldots & \lambda_1^t \\ \lambda_2^1 & \lambda_2^2 & \ldots & \lambda_2^t \\ . & . & \ldots & . \\ \lambda_k^1 & \lambda_k^2 & \ldots & \lambda_k^t \end{pmatrix}$$

est égal à t. La condition nécessaire et suffisante pour que k classes $M^{(n)}_{\lambda_1^i\lambda_2^i\ldots\lambda_k^i}$, $i=1, 2, \ldots, k$, soient indépendantes, c'est que le p. g. c. d. de n et du déterminant d'ordre k, $|\lambda_j^i|$, soit égal à 1. La condition nécessaire et suffisante pour que t classes $M^{(n)}_{\lambda_1^i\lambda_2^i\ldots\lambda_k^i}$ $(i=1, 2, \ldots, t, 1\leqq t\leqq k)$ soient dépendantes c'est que le p. g. c. d. de n et de tous les déterminants d'ordre t qu'on peut former à partir de la matrice A en prenant les éléments communs à ses t colonnes et à t lignes quelconques soit >1. Quel que soit l'entier $t>k$, t classes $M^{(n)}_{\lambda_1^i\lambda_2^i\ldots\lambda_k^i}$ $(i=1, 2, \ldots, t)$ sont toujours dépendantes.

La condition nécessaire et suffisante pour que k classes $M^{(n)}_{\lambda_1^i\lambda_2^i\ldots\lambda_k^i}$ $(i=1, 2, \ldots, k)$ constituent une base du groupe $\Gamma^{(n)}$, c'est qu'elles soient indépendantes. Si un groupe G (libre ou non) possède un système fini $A=\{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$ d'éléments générateurs, tel que tout élément du groupe G possède un degré fixe par rapport à chacun des éléments a_i, $i=1, 2, \ldots, k$, le nombre k d'éléments qui constituent le système générateur A est *minimum* et tout élément de G possède aussi un degré fixe par rapport à tout élément b_i d'un second système minimum quelconque $B=\{b_1, b_2, \ldots, b_k\}$ générateur de G. Soient $A=\{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$ et $B=\{b_1, b_2, \ldots, b_k\}$ deux bases du groupe libre G de rang k [1] et soit w_j^i le degré fixe de b_i par rapport à a_j. Le déterminant $|w_j^i|$ est alors toujours égal à $+1$ ou à -1; quel que soit l'entier $n\geqq 2$, les éléments b_i font partie de k classes $M^{(n)}$ independantes et si $b_i\in M^{(n)}_{\lambda_1^i\lambda_2^i\ldots\lambda_k^i}$, $i=1, 2, \ldots, k$, le déterminant d'ordre k, $|\lambda_j^i|$ est congru à $+1$ ou à -1 modulo n. Quel que soit l'entier $n\geqq 2$, aucun élément de la classe nulle $M^{(n)}_{00\ldots0}$ ne fait partie d'une base de G. Si l'on répartit les éléments du groupe libre G engendré par l'ensemble $A=\{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$

d'éléments générateurs libres en classes d'équivalence $M^{(n)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_k}$ à partir de la base A, quelle que soit la base $B=\{b_1, b_2, \ldots, b_k\}$ de G, ses k éléments font partie de k classes $M^{(n)}$ indépendantes. Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, les classes $M^{(n)}$ en lesquelles se répartissent les éléments du groupe libre G engendré par une base A ont un caractère intrinsèque, elles sont indépendantes de la base A à partir de laquelle elles ont été déterminées. Quel que soit l'entier $n \geqq 2$ et quel que soit le sous-groupe γ du groupe abélien $\Gamma^{(n)}$ associé au groupe libre G, la réunion des classes $M^{(n)}$ qui constituent les éléments de γ est un sous-groupe invariant de G. En particulier, la classe nulle $M^{(n)}_{00\ldots0}$ est un sous-groupe invariant de G. Et comme $M^{(n)}_{00\ldots0}$ varie avec $n=2, 3, \ldots$, il s'ensuit que tout groupe libre de rang fini possède une infinité de sous-groupes invariants dont aucun élément n'est libre. La réunion des classes nulles $\bigcup_{n=2}^{\infty} M^{(n)}_{00\ldots0}$ est un ensemble d'éléments générateurs du groupe G.

Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, tout élément de G qui est de degré $\equiv 0 \pmod n$ par rapport à tout élément d'une base de G jouit de la même propriété par rapport à tout élément de n'importe quelle autre base de G.

Si le groupe libre G est cyclique et si n est un entier $\geqq 5$, les classes $M^{(n)}_{\lambda_1}$, où $\lambda_1 = 2, 3, \ldots, n-2$, sont dépourvues d'éléments libres, bien que chacune de ces classes soit génératrice du groupe $\Gamma^{(n)}$, si n est un nombre premier. Soit k un entier $\geqq 2$ et soit $M^{(n)}_{\lambda_1,\lambda_2,\ldots,\lambda_k}$ une classe d'éléments du groupe libre G engendré par la base $A=\{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$. Si le p. g. c. d. d des nombres $n, \lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k$ est >1, la classe envisagée ne contient aucun élément libre. Si $d=1$, la classe $M^{(n)}_{\lambda_1,\lambda_2,\ldots,\lambda_k}$ contient une infinité d'éléments libres aussi bien qu'une infinité d'éléments non libres.

Quel que soit l'entier $n \geqq 2$ et quel que soit le sous-groupe g du groupe libre G engendré par la base $A=\{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$, qui n'est pas contenu tout entier dans la classe $M^{(n)}_{0,0,\ldots,0}$, les différentes classes $M^{(n)}$ qui contiennent des éléments de g ont en commun avec g des ensembles d'égale puissance. Quelle que soit la base $B=\{b_1, b_2, \ldots, b_k\}$ du groupe libre G de rang fini k, il existe une suite infinie $c_1, c_2, \ldots$, d'éléments de G, dont les k premiers sont les éléments de la base B, et telle que k éléments consécutifs quelconques de cette suite constituent une base de G. Pour obtenir une telle suite, il suffit d'envisager une permutation quelconque $b_{i_1}, b_{i_2}, \ldots, b_{i_k}$ des éléments de la base B et de poser

$$c_j = b_{i_j} \qquad (j=1, 2, \ldots, k),$$

$$c_{k+1} = c_k^{u_{k+1}} c_1^{\varepsilon_1} c_k^{v_{k+1}}, \qquad c_{k+2} = c_{k+1}^{u_{k+2}} c_2^{\varepsilon_2} c_{k+1}^{v_{k+2}}, \qquad \ldots, \qquad c_{2k} = c_{2k-1}^{u_{2k}} c_k^{\varepsilon_k} c_{2k-1}^{v_{2k}}, \qquad \ldots,$$

$$c_{nk+1} = c_{nk}^{u_{nk+1}} c_{(n-1)k+1}^{\varepsilon_{(n-1)k+1}} c_{nk}^{v_{nk+1}}, \qquad c_{nk+2} = c_{nk+1}^{u_{nk+2}} c_{(n-1)k+2}^{\varepsilon_{(n-1)k+2}} c_{nk+1}^{v_{nk+1}}, \qquad \ldots,$$

$$c_{(n+1)k} = c_{nk+k-1}^{u_{(n+1)k}} c_{nk}^{\varepsilon_{nk}} c_{nk+k-1}^{v_{(n+1)k}} \qquad (n=1, 2, 3, \ldots),$$

où, quel que soit l'entier $m>1$, ε_m désigne un nombre qui prend l'une des

valeurs $+1$ ou -1 et u_m et v_m sont deux entiers quelconques qui ne sont pas nuls simultanément quel que soit $m > k$.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) On appelle rang d'un groupe libre la puissance de l'une de ses bases.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes simpliciaux abéliens et le théorème des coefficients universels.* Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

J'apporte une rectification à ma dernière Note (1).

Les théorèmes 2 et 3 ne sont pas exacts. On peut en effet, pour $n=2$, construire un exemple négatif mettant en évidence l'impossibilité d'un relèvement naturel de Hom[Hn(X), G] dans $H^n(X, G)$.

Ces théorèmes ayant été déduits du théorème 1, ce dernier est également à écarter. D'ailleurs ma démonstration reposait sur l'affirmation, vraie pour $n \geq 1$, mais erronée pour $n=0$, que l'homomorphisme naturel

$$\pi_{n+1}(G) \rightarrow \pi_n[\Omega(G)]$$

est un isomorphisme.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2079.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelles classes de distributions généralisées.* Note (*) de M. **Charles Roumieu**, transmise par M. Jacques Hadamard.

On définit dans cette Note de nouvelles classes de distributions généralisées qui possèdent des propriétés analogues à celles des distributions ordinaires et permettent de résoudre de nouvelles équations de convolution.

1. Soient $\{M_p\}$, $\{N_p\}$ deux suites positives logarithmiquement convexes vérifiant

(1) $$\varliminf_{p\to\infty} \frac{1}{p}\frac{M_p}{M_{p-1}} > 0;$$

(2) $$\sum_{p=1}^{\infty} (N_p)^{-\frac{a}{p}} < +\infty \qquad \text{pour un } a.$$

$L^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ est l'espace vectoriel des fonctions indéfiniment dérivables définies sur la droite vérifiant

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f^{(p)}(x)|^2 e^{2q|x|}\,dx \leq A h^{2p} e^{2\gamma q}(M_p)^2 (N_q)^2$$

$$(p=0, 1, 2, \ldots;\ q=0, 1, 2, \ldots) \qquad \text{pour un A, un } h, \text{ un } \gamma.$$

En particulier $L^2(\{p!\}, \{N_p\})$ est l'espace des fonctions $f(x)$ prolongeables en une fonction $f(x+iy)$ holomorphe dans une bande de $|y| \leq 1/H$ vérifiant

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x+iy)|^2 e^{2q|x|}\, dx \leq A\, e^{2\gamma q}(N_q)^2$$

$$\left(|y| \leq \frac{1}{H};\ q = 0, 1, 2, \ldots\right) \qquad \text{pour un A, un H, un } \gamma.$$

La relation (2) est la condition nécessaire et suffisante pour que $L^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ contienne d'autres fonctions que la fonction nulle [1].

THÉORÈME 1. — $L^2(\{p!\}, \{N_p\})$ *est l'intersection des classes* $L^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ *non quasi analytiques* $\left(\textit{c'est-à-dire vérifiant } \sum_{p=1}^{\infty}(M_p)^{-1/p} < +\infty\right)$.

2. On désigne par $L'^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ le dual de $L^2(\{M_p\}, \{N_p\})$.

Si $\sum_{p=0}^{\infty}(M_p)^{-1/p} < +\infty$, on a

$$L'^2(\{M_p\}, \{N_p\}) \subset \mathcal{D}'(\{M_p\}) \quad [2].$$

On pose

$$N(x) = \sup_{p \geq 0}\left(px - \operatorname{Log}\frac{N_p}{N_0}\right).$$

THÉORÈME 2. — *Toute distribution généralisée* $\varphi \in L'^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ *est égale à une série convergente dans* $L'^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ *de la forme*

$$\varphi = \sum_{p=0}^{\infty} D^p g_p(x), \tag{3}$$

où les $g_p(x)$ *sont des fonctions vérifiant*

$$\sum_{p=0}^{\infty} h^p M_p \left\{\int_{-\infty}^{+\infty} |g_p(x)|^2 \exp(-2N(|x|-\gamma))\, dx\right\}^{\frac{1}{2}} < +\infty \qquad \textit{pour tout } h, \textit{ tout } \gamma.$$

THÉORÈME 3. — *Toute distribution généralisée* $\varphi \in L'^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ *est de la forme*

$$\varphi = \lim_{\substack{\eta > 0 \\ \eta \to 0}} [\varphi_i(x - i\eta) - \varphi_s(x + i\eta)],$$

où $\varphi_s(x+iy)$ *et* $\varphi_i(x+iy)$ *sont des fonctions holomorphes respectivement dans le demi-plan* $y > 0$ *et dans le demi-plan* $y < 0$ *vérifiant*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x+iy)|^2 \exp[-2N(|x|-\gamma)]\, dx \leq A$$

$$\left(\frac{1}{H} < |y| < \frac{1}{h}\right) \textit{pour tout } h, \textit{ tout } H, \textit{ tout } \gamma, \textit{pour un } A;$$

$$\varphi = \varphi_i, \qquad \varphi = \varphi_s.$$

De plus, on a $\varphi = 0$ *si et seulement si* φ_s *et* φ_i *sont égales à une même fonction entière.*

Le théorème 3 permet de définir le support d'une distribution généralisée $\varphi \in L'^2(\{M_p\}, \{N_p\})$; c'est le complémentaire de la réunion des intervalles au travers desquels on peut passer de φ_s à φ_i par prolongement analytique.

THÉORÈME 4. — *Toute distribution généralisée* $\varphi \in L'^2(\{p\,!\}, \{N_p\})$ *à support compact est égale à une série de la forme* (3) *convergente dans* $L'^2(\{p\,!\}, \{N_p\})$, *les* $g_p(x)$ *ayant leurs supports contenus dans le segment-support de* φ.

L'énoncé précédent devient inexact si l'on y remplace $p\,!$ par M_p.

THÉORÈME 5. — *Soit* $\varphi \in \mathcal{S}'(\{p\,!\}, \{p\,!\})$ (³) *vérifiant* $\varphi = 0$ *pour* $x < 0$; $\Phi(w)$ *sa transformée de Fourier. On suppose qu'il existe une suite* r_q *positive non décroissante vérifiant*

$$\lim_{q \to \infty} \frac{1}{r_q} \operatorname{Log} N_{q+1} = 0,$$

$$\operatorname{Log} |\Phi(w)| \geqq -\varepsilon |w| \quad \text{pour tout } \varepsilon > 0, \quad \text{un A};$$

$$\text{pour} \quad v \leqq -q + \alpha, \qquad |u| \leqq r_q; \qquad (q \geqq q_0;\ \alpha > 0).$$

Alors il existe une distribution généralisée $\rho \in L'^2(\{p\,!\}, \{N_p\})$ *nulle pour* $x < 0$ *et vérifiant* $\varphi \star \rho = \delta$ *(mesure de Dirac).*

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(¹) S. MANDELBROJT, *Séries adhérentes, régularisation des suites, applications*, Gauthier-Villars, Paris, 1952.

(²) C. ROUMIEU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 250.

(³) *Comptes rendus*, 248, 1959 (à paraître).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un nouveau critère d'univalence des transformations dans un* R^n. Note (*) de M. **ALEXANDRE OSTROWSKI**, transmise par M. Gaston Julia.

1. En généralisant un énoncé de notre précédente Note (¹) on obtient le

THÉORÈME. — *Soit* C *un domaine convexe dans* R^n *et* $\Xi = F(X)$ *une transformation continue et aux dérivées premières continues dans* C. *En posant*

$$\Xi = (\xi_1, \ldots, \xi_n), \qquad X = (x_1, \ldots, x_n)$$

on a

$$\xi_\mu = F_\mu(x_1, \ldots, x_n) \qquad (\mu = 1, \ldots, n). \tag{1}$$

Soit $\Delta(X) = [\partial F_\mu(X)/\partial x_\nu]$ *la matrice jacobienne correspondant à* (1); *supposons qu'il existe une* $(n \times n)$*-matrice constante et régulière* A, *une norme vectorielle* $|\xi|$ *et une norme matricielle* $\|B\|$ *correspondant à* $|\xi|$ (¹), *telles qu'on ait pour tout* X *dans* C,

$$\|\Delta(X)A^{-1} - E\| < 1, \tag{2}$$

E *étant la matrice-unité. La transformation* (1) *est alors univalente dans* C.

La démonstration de ce théorème est contenue dans les considérations du n° 4 de la Note citée.

2. Supposons maintenant que la norme matricielle $\|B\|$ correspondant à la norme vectorielle $|\xi|$ soit *multiplicative*, c'est-à-dire satisfait à l'inégalité générale

$$\|B_1 B_2\| \leq \|B_1\| . \|B_2\|. \tag{3}$$

Il résulte de (2) en multipliant par A, que

$$\|\Delta(X) - A\| < \|A\|. \tag{4}$$

Il apparaît à première vue plausible que déjà la condition (4) au lieu de (2) devrait suffire à assurer la validité du théorème. Or, l'exemple suivant montre que ceci n'est pas le cas.

Posons dans le carré C : $-1 \leq x \leq 1$, $-1 \leq y \leq 1$,

$$F_1(x, y) = x^2, \qquad F_2(x, y) = 4y. \tag{5}$$

Ici on a, en posant $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$,

$$\Delta(x, y) = \begin{pmatrix} 2x & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}, \ \Delta(x, y) - A = \begin{pmatrix} 2x - 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

En utilisant comme norme d'une matrice $B = (b_{\mu\nu})$ l'expression

$$\|B\| = \sqrt{\sum_{\mu,\nu=1}^{n} |b_{\mu\nu}|^2},$$

on a $\|\Delta(x, y) - A\| \leq 3 = \|A\| < \sqrt{1+16}$, de sorte que la condition (4) est satisfaite dans C, tandis que la transformation (5) n'est évidemment pas univalente.

De l'autre côté si la condition (2) est remplacée par la condition

$$\|\Delta(X) - A\| < \frac{1}{\|A^{-1}\|}, \tag{6}$$

le théorème reste valable. En effet, en multipliant les deux membres de (6) par $\|A^{-1}\|$ et en utilisant (3) on obtient (2).

3. La condition de convexité de C dans le théorème est essentielle si l'on veut conserver la constante 1 comme borne de droite dans (2). Toutefois, le théorème peut être étendu à une classe des domaines non convexes, en introduisant un « indice de non-convexité ». Dans un domaine quelconque D considérons pour chaque couple P_1, P_2 des points de D leur « distance intérieure dans D », $|P_1 P_2|_D$, c'est-à-dire l'infimum des longueurs des courbes joignant P_1 à P_2 et situées dans D. Le supremum des quotients $|P_1 P_2|_D / |P_1 P_2|$

pour l'ensemble de tous les couples P_1, P_2 des points de D, sera appelé l'*indice de non-convexité* de D et désigné par J_D. Alors, si le domaine convexe C est remplacé dans l'énoncé du théorème par un domaine D d'indice fini de non-convexité, le théorème reste valable à condition de remplacer l'inégalité (2) par

$$(7) \qquad \| \Delta(X)A^{-1} - E \| < \frac{1}{J_D}.$$

Puisque l'indice de non-convexité d'un domaine convexe est 1, notre théorème est contenu dans l'énoncé qui vient d'être donné. La démonstration de cet énoncé est complètement analogue à la démonstration du théorème.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
(1) A. Ostrowski, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 172.

(*The American University et the National Bureau of Standards, Washington D. C., U. S. A.*)

GÉOMÉTRIE. — *Sur les réseaux de polyèdres n-dimensionnels.* Note (*) de M. **Viktor Sedmak**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Étude des réseaux de polyèdres n-dimensionnels, comme ensembles partiellement ordonnés. On donne des résultats, sur la dimension d'ensemble d_S(2), et aussi sur la propriété D_S(4), des réseaux spéciaux (réguliers n-dimensionnels, etc.). Remarques sur les propriétés (d_S, D_S, ...) qui sont, en général, des propriétés, non métriques, ainsi que non topologiques. Indication sur un problème ouvert de ce domaine.

Un réseau de polyèdres n-dimensionnels est un ensemble ordonné spécial du rang $n+2$(1). Soit P un ordre. Par $d_S P$ nous désignerons le nombre minimal des ordres totaux L_i, dont la superposition $\prod_i L_i$ donne P(2). Parmi les autres propriétés de l'ensemble P, nous définissons $\bar{d}_S P$, comme le supremum du nombre des ordres totaux divers L_i dont la superposition $\prod_i L_i$, donne P. Ensuite, nous pouvons étudier aussi $D_S P$, resp. $\bar{D}_S P$ signifiant le nombre cardinal de tous les systèmes j, mutuellement différents, des ordres totaux $L_{i,j}$ satisfaisant $\prod_i L_{ij} = P$ $(1 \leq i \leq d_S)$, resp. $(1 \leq i \leq \bar{d}_S)$, pour chaque j.

Théorème 1. — *Soit M_n un ensemble, isomorphe à un réseau régulier homogène de l'espace n-dimensionnel euclidien E_n, excepté éventuellement $n=4$. Alors on a*

$$d_S M_n = n+1.$$

Voici pour illustrer ce que nous venons de dire, la démonstration raccourcie d'une partie du Théorème 1 :

Pour les réseaux réguliers des cubes n-dimensionnels C_n, de l'espace euclidien E_n, on a $d_S C_n = n + 1$.

D'après un théorème [*voir* (3), th. 4.4, p. 134], on a $d_S C_n \geq n$.

Ensuite, selon le théorème 6.6 (*ibid*), à certaines conditions qui, dans notre cas, sont satisfaites, l'ensemble des permutations L_i des ordres totalement élargis de C_n, détermine toutes les relations de l'ensemble C_n, s'il détermine la relation entre les nœuds et s'il existe, pour chaque paire incomparable, d'un cube C et d'un nœud N, au moins un ordre $\leq_i$ vérifiant $C \leq_i N$. Notons enfin, que nous nous servirons de la symbolique employée par Steinitz-Rademacher (4), en désignant chaque élément X d'un complexe polyédrique, comme la combinaison des sommets appartenant à X.

Prenons le système des coordonnées cartésiennes par rapport aux cubes C_n de manière que les coordonnées des nœuds soient des nombres entiers et inversement. Ensuite, que les points $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ de l'espace E_n soient ordonnés, selon leurs coordonnées, à la manière (1) :

$$(1)\quad \begin{cases} (x_1, \ldots, x_n) <_i (x'_1, \ldots, x'_n) \Leftrightarrow x_i > x'_i \vee x_i = x'_i, \\ x_{i+1} < x'_{i+1} \vee x_{i+k} = x'_{i+k}, \qquad x_{i+k+1} < x'_{i+k+1}, \qquad (2 \leq k \leq n-2),\ (1 \leq i \leq n), \\ \text{où par définition on a} \quad x_r = x_s \Leftrightarrow r \equiv s \pmod{n}; \\ (x_1, \ldots, x_n) <_{n+1} (x'_1, \ldots, x'_n) \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{n} x_i < \sum_{i=1}^{n} x'_i, \\ \text{ou dans le cas } \sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} x'_i, \text{ l'ordre } <_{n+1} \text{ est choisi librement.} \end{cases}$$

En réalité, si nous complétons les permutations (1) par les autres éléments de l'ensemble C_n, et si nous plaçons chacun de ces éléments X, immédiatement après le dernier sommet de l'élément X, dans l'ordre $\leq_i$ afin que l'ordre obtenu soit une extension complète de l'ordre de C_n, alors ces $(n+1)$ ordres $<_i$ $(1 \leq i \leq n+1)$, représentent le réseau C_n.

Théorème 2. — *Soit* M *un réseau quelconque d'un plan, resp. un ensemble quelconque des éléments polyédriques n-dimensionnels, et* P *l'ensemble des prismes, resp. des complexes polyédriques, qui sont formés par une translation parallèle de l'ensemble* M, *ou plus généralement, que* P *soit un produit combinatoire* $M \times L$ *de l'ensemble partiellement ordonné* M *et d'un ensemble linéaire* L. *Alors on a*

$$d_S M \leq d_S P \leq 1 + d_S M.$$

Il va sans dire qu'il n'est pas essentiel que la transformation soit une translation et que les polyèdres soient « vrais », vu que d_S *est une propriété non métrique.*

THÉORÈME 3. — *En général, $d_S X$ n'est pas un invariant de la projection pX. De plus, il n'est pas une fonction monotone de la projection.*

THÉORÈME 4. — *Pour les ensembles X_i ordonnés par la relation d'inclusion $\subseteq$, $d_S X_i$ est une fonction monotone. Au contraire $D_S X_i$ ne l'est pas.*

Cela résulte des relations

$$X_1 \subseteq X_2 \Rightarrow d_S X_1 \leqq d_S X_2;$$
$$X_1 \subseteq X_2 \nRightarrow D_S X_1 \leqq D_S X_2 \quad \text{aussi que} \quad X_1 \subseteq X_2 \nRightarrow D_S X_1 \geqq D_S X_2.$$

THÉORÈME 5. — *$D_S X_1 = 1$ est la propriété topologique, qui caractérise l'ensemble $[\mathcal{J}]$, $\mathcal{J}$ signifiant : soit un intervalle, soit un ensemble de tout au plus deux points isolés.*

A la fin notons ce qui suit :

1° $d_S P$ peut être interprété comme le degré de la complexité de P. Par exemple, pour l'ordre total L on a : $d_S L = 1$, tandis que pour l'ordre S, qui n'a aucune paire d'éléments comparables, on a $d_S S = 2$.

2° Chaque propriété A exprimable en termes de d_S, $\bar{d}_S$, D_S, $\bar{D}_S$, est une propriété du complexe restant conservée par les transformations isomorphes, c'est-à-dire par les transformations respectant la relation d'incidence. Par conséquent, c'est un invariant dans la topologie des complexes, ou, autrement dit, c'est une propriété topologique de l'espace discret correspondant (5). Mais quoique ces propriétés A soient non métriques, elles ne sont pas, en général, topologiques (3).

3° Le théorème 2 nous suggère de poser un problème plus général, qui est encore ouvert :

Problème. — Soit P_1, P_2, P_3, ... une suite d'ensembles partiellement ordonnés disjoints, et $P_1 \times P_2 \times P_3 \times \ldots$ leur produit combinatoire, ordonné de manière que

$$(a_1 a_2 a_3 \ldots) \leqq (b_1 b_2 b_3 \ldots) \Leftrightarrow a_i \leqq b_i \quad (i = 1, 2, 3, \ldots), \quad (a_i, b_i \in P_i).$$

Quelles sont les propriétés de la fonction f vérifiant

$$f(d_S P_1, d_S P_2, d_S P_3 \ldots) = d_S(P_1 \times P_2 \times P_3 \ldots)?.$$

L'article complet traitant ce sujet paraîtra, accompagné d'autres résultats et démonstrations, dans un autre Recueil.

(*) Séance du 5 janvier 1959.
(1) ALEKSANDROV, *Kombinatornaja topologija*, Moskva-Lenjingrad, 1947.
(2) DUSHNIK-MILLER, *Amer. J. Math.*, 63, 1941, p. 600-610.
(3) SEDMAK, *Vesnik*, Beograd, 1-2, 3-4, 1954.
(4) STEINITZ-RADEMACHER, *Vorlesung über die Theorie der Polyeder*, Berlin, 1934.
(5) ALEKSANDROFF-HOPF, *Topologie*, Berlin, 1935.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions de répartition relatives à un groupe de lignes téléphoniques sans dispositif d'attente.* Note de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Maurice Fréchet.

L'étude des répartitions des appels soit refusés soit servis par un groupe de lignes téléphoniques sans dispositif d'attente, objet d'une précédente Note (1) dont nous conservons les hypothèses et les notations, est approfondie sous différents rapports.

De manière analogue à D(1), (2), nous obtenons pour la probabilité $g_{n,n_1,n_2}(t_1, t_2)$ de l'événement « *les appels $n^{ième}$, $(n+n_1+1)^{ième}$ et $(n+n_1+n_2+2)^{ième}$, respectivement d'écarts $X_{n+n_1+1}-X_n < t_1$ et $X_{n+n_1+n_2+2}-X_{n+n_1+1} < t_2$, sont refusés, les n_1+n_2 appels intermédiaires étant servis* », les formules

$$(1)\qquad g_{n,n_1n_2}(t_1, t_2) = \mathrm{E}s'_n s_{n+1}\ldots s_{n'}s'_{n'+1}s_{n'+2}\ldots s_{n''+1}s'_{n''+2}s(t_1-X_{n'+1}+X_n) \times s(t_2-X_{n''+2}+X_{n'+1}) = C_{q_1}C_{q_2}e^{q_1t_1+q_2t_2}\gamma_{n,n_1n_2}(q_1, q_2),$$

$$(2)\qquad \gamma_{n,n_1,n_2}(q_1, q_2) = \mathrm{E}s'_n s_{n+1}\ldots s_{n'}s'_{n'+1}s_{n'+2}\ldots s_{n''+1}s'_{n''+2} \times \exp[-q_1(X_{n'+1}-X_n)-q_2X_{n''+2}-X_{n'+1})[,$$

où nous avons posé $n' = n+n_1$, $n'' = n+n_1+n_2$ et où $\mathrm{R}(q_1) > 0$, $\mathrm{R}(q_2) > 0$.

En partant, comme dans D, de la formule $s'_m = \prod_{\nu=1}^{s} C_\nu e^{z_\nu t_{m\nu}}$ $(m = n''+2)$ et utilisant des méthodes exposées dans (2) et (3) et que nous avons simplifiées depuis, nous pouvons effectuer dans (2) pas à pas les $2(n''+1)$ intégrations contenues dans l'opérateur

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}\,|\,t_{0\nu} = \int_{-0}^{\infty} df_1(t_0)\int_0^{\infty} df_2(y_0)\ldots\int_{-0}^{\infty} df_1(t_{n''+1})\int_0^{\infty}\ldots df_2(y_{n''+1});$$

il en résulte pour γ_{n,n_1,n_2} une somme d'intégrales de Fourier (par rapport aux s paramètres $t_{0\nu}$) dont les fonctions intégrées se calculent par récurrence. Nous obtenons ainsi pour la série

$$\sum_{n,n_1,n_2=0}^{\infty} z^n x_1^{n_1} x_2^{n_2}\gamma_{n,n_1,n_2}(q_1, q_2) \qquad [\,|z|<1,\ |x_1|\leq 1,\ |x_2|\leq 1]$$

une expression qui a la forme du deuxième membre de D(3), les fonctions $u_\lambda = u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; z, x_1, q_1, x_2, q_2)$ étant déterminées par les équations D(4) et

$$(3)\qquad \Omega_s u(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) = \Omega_s \varepsilon_2(-\sigma'_\lambda - q_1)\,V_\lambda^{(2)}(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) \qquad \left(\sigma'_\lambda = \sum_{\nu=1}^{\lambda} z_{\nu'}\right).$$

Les $V_\lambda^{(2)} = V_\lambda^{(2)}(z_1, \ldots, z_\lambda; x_1, q_1, x_2, q_2)$ satisfont aux équations

$$(4)\qquad [1 - x_1\varepsilon_2(-\sigma_\lambda - q_1)]\,V_\lambda^{(2)}(z_1, \ldots, z_\lambda) - x_1 C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta)-1]\,\varepsilon_2(-\zeta-\sigma_\lambda-q_1)\,V_{\lambda+1}^{(2)}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda) = 0 \qquad (\lambda = 0, \ldots, s-1),$$

$$(5)\qquad \Omega_s V_\lambda^{(2)}(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) = \Omega_s \varepsilon_2(-\sigma'_\lambda - q_2)\,V_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}; x_2, q_2),$$

tandis que les fonctions V_λ sont déterminées par les équations D(6) et D(7) où on posera $x = x_2$, $q = q_2$. Les propriétés des u_λ et $V_\lambda^{(2)}$ sont analogues à celles des fonctions u_λ et V_λ utilisées dans D(1).

Dans les conditions de validité de D(8) nous obtenons la formule

$$(6)\quad \sum_{n,n_1,n_2=0}^{\infty} z^n x_1^{n_1} x_2^{n_2} \gamma_{n,n_1,n_2}(q_1, q_2) = \frac{1}{1-z}[F_s(1,z)]^{-1} x_1^{-1} F_s(q_1, x_1)[F_{s+1}(q_1, x_1)]^{-1} x_2^{-1} F_s(q_2, x_2)[F_{s+1}(q_2, x_2)]^{-1}$$

dont l'analogue est valable dans le cas d'un nombre quelconque d'appels refusés.

Pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$ il vient par conséquent en état d'équilibre statistique $(p_\infty^s)^{-1} g_{\infty,n_1,n_2}(t_1, t_2) = (p_\infty^s)^{-1} g_{\infty,n_1}(t_1)(p_\infty^s)^{-1} g_{\infty,n_2}(t_2)$ et en particulier les intervalles entre les instants de production des appels refusés successifs sont alors des variables aléatoires mutuellement indépendantes.

Mais lorsque $f_1(t)$ n'est pas de la forme $1 - e^{-ct}$, ces intervalles seront en général des v. a. *liées*, même en état d'équilibre statistique et pour une répartition poissonnienne des appels offerts, ce que montre le cas $s = 1$ où une formule explicite, valable pour tout f_1 et f_2, peut être établie pour la fonction génératrice (6). Donc pour $f_1(t) \neq 1 - e^{-ct}$, la répartition des intervalles entre les appels refusés, considérés dans leur ensemble, obéit à des lois compliquées, et la même chose se produit pour la répartition des intervalles entre les instants de production des appels *servis*.

D'autre part on peut approfondir ces études en répartissant les appels non plus en deux, mais en $s+1$ classes $c_0, \ldots, c_s$. Soit s_{nk} l'indicateur de l'événement « *à l'instant de production du $n^{\text{ième}}$ appel, exactement $k = 0, \ldots, s$ lignes sont occupées* », de sorte que $s_n = \sum_{k=0}^{s-1} s_{nk}$, $s'_n = s_{ns}$. Soit $p_{n,r_0,\ldots,r_{s-1}}(t)$ la probabilité pour que le $n^{\text{ième}}$ appel soit refusé et pour qu'il soit séparé de l'appel suivant refusé par un intervalle de temps $< t$ et par $r = r_0 + \ldots + r_{s-1}$ appels servis, appartenant respectivement aux classes $c_0, \ldots, c_{s-1}$. La t. L. $\int_{-0}^{\infty} e^{-qt}\, dp_{n,r_0,\ldots,r_{s-1}}(t)$ est égale au coefficient du monome $x_0^{r_0} \ldots x_{s-1}^{r_{s-1}}$ dans le polynome

$$(7)\quad \gamma_{nr}(q; x_0, \ldots, x_{s-1}) = \mathrm{E} s'_n . \sum_{k=0}^{s-1} x_k s_{n+1,k} \ldots \sum_{k=0}^{s-1} x_k s_{n+r,k} . s'_{n+r+1} \exp[-q(\mathrm{X}_{n+r} - \mathrm{X}_n)].$$

Pour calculer les grandeurs (7), on utilisera les formules

$$s_{nk} = s \max_{\nu=1,\ldots,s}{}^{(k)} t_{n\nu} - s \max_{\nu=1,\ldots,s}{}^{(k+1)} t_{n\nu} \qquad (k = 0, \ldots, s;\ s\max{}^{(0)} = 1,\ s\max{}^{(s+1)} = 0).$$

En exprimant ces fonctions par des intégrales multiples de Fourier et utilisant les formules de ([2]) [équ. (26c) et (45)], on obtient pour la somme de tous les $\gamma_{nr}(n, r = 0, 1, \ldots; |x_0| \leq 1, \ldots, |x_{s-1}| \leq 1)$ une expression

de la forme D(3), les u_λ satisfaisant à D(4), (5), tandis que les V_λ sont déterminées par D(7) et par les équations

$$\begin{gathered} W_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; y) - \varepsilon_2(-y-q)V_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda) \\ - C_\zeta[\varepsilon_1(\zeta)-1)]\,\varepsilon_2(-\zeta-\sigma_\lambda-q)V_{\lambda+1}(\zeta, z_1, \ldots, z_\lambda) = 0, \\ V_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda) = \sum_{k=0}^{\lambda} \sum_{1', \ldots, k'=1}^{\lambda} W_k(z_{1'}, \ldots, z_{k'}; \sigma'_k) \sum_{\nu=k}^{\lambda} (-1)^{\lambda-\nu} C_{\nu-k}^{\lambda-k} x_\nu \\ (\lambda = 0, \ldots, s-1), \end{gathered}$$

où figurent s fonctions auxiliaires W_λ et où $R(y) \geq 0$.

Pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$ et $n \to \infty$, on en tire la formule

$$(8) \qquad (p_\infty^s)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_{\infty,r}(q; x_0, \ldots, x_{s-1}) = \sum_{n=0}^{s} C_s^\lambda y_\lambda(q; x_0, \ldots, x_{s-1}),$$

les y_λ étant les solutions du système d'équations linéaires

$$(9) \qquad \left\{ \begin{gathered} \sum_{k=0}^{\lambda+1} \left[\delta_{k\lambda} \frac{1}{\varepsilon_2(-\lambda-q)} - \sum_{\nu=k-1}^{\lambda} (-1)^{\lambda-\nu} C_\lambda^\nu C_{\nu+1}^k x_\nu \right] y_k = \delta_{\lambda s} \\ (\lambda = 0, \ldots, s;\ x_{-1} = x_s = 0); \end{gathered} \right.$$

pour $x_0 = \ldots = x_{s-1} = x$, le deuxième membre de (8) est égal à

$$x^{-1} F_s(q, x)\,[F_{s+1}(q, x)]^{-1}.$$

De même on obtient des informations plus détaillées sur la répartition des appels *servis* en déterminant la fonction génératrice des expressions

$$(10) \quad \gamma_{nr}(q; x_0, \ldots, y_{s-1}) = E \sum_{\mu=0}^{s-1} x_\mu s_{n\mu} . s'_{n+1} \ldots s'_{n+r} \sum_{\nu=0}^{s-1} y_\nu s_{n+r+1,\nu} \exp[-q(X_{n+r} - X_n)].$$

Pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$ et $n \to \infty$, il vient

$$(11) \qquad \left\{ \begin{gathered} \sum_{r=0}^{\infty} x^r \gamma_{\infty,r}(q; x_0, \ldots, y_{s-1}) = p_\infty^s \sum_{\mu=0}^{s-1} \sum_{\nu=0}^{\mu+1} x_\mu y_\nu [1 - \delta_{\mu,s-1} x\, \varepsilon_2(-s-q)]^{-1} c_{\mu\nu} \\ \left[c_{\mu\nu} = \sum_{i=\mu+1}^{s} \sum_{\lambda=\mu}^{i-1} \sum_{k=\nu}^{\mu+1} (-1)^{k+\lambda+\mu+\nu} C_s^i C_\lambda^\mu C_{\mu+1}^k C_k^\nu \alpha_{\lambda i}\, \varepsilon_2(-k-q), \right. \\ \left. \alpha_{\lambda i} = \prod_{\tau=\lambda+1}^{i} \frac{1 - \varepsilon_2(-\tau)}{\varepsilon_2(-\tau)} \right]. \end{gathered} \right.$$

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1826; cette Note sera désignée ici par D.
(2) *Ann. Inst. H. Poincaré*, 11, 1949, p. 113.
(3) *Ann. Inst. H. Poincaré*, 12, 1951, p. 57.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la prévision et le filtrage linéaires des processus discrets du second ordre.* Note de M. **Hayri Korezlioglu**, présentée par M. Georges Darmois.

En considérant la représentation intégrale [1] des processus au moyen des fonctions aléatoires à accroissements non corrélés, on peut étendre au cas des processus du second ordre les résultats obtenus dans le cas des processus stationnaires [2], [3].

1. *Sur la prévision linéaire.* — Soit $\langle x_n \rangle$ un processus discret, dont les éléments sont définis par

$$x_n = \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n(\lambda)\, d\xi(\lambda), \tag{1}$$

$\xi(\lambda)$ étant une fonction aléatoire à accroissements non corrélés, avec

$$\mathrm{E}\,|\,d\xi(\lambda)\,|^2 = \frac{d\lambda}{2\pi}$$

et la fonction $\gamma_n(\lambda)$ à carré sommable, c'est-à-dire

$$\mathrm{E}\,|\,x_n\,|^2 = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} |\,\gamma_n(\lambda)\,|^2\, d\lambda < +\infty.$$

La représentation (1) correspond au développement en composantes orthogonales des processus réguliers au sens de Doob [2] :

$$x_n = \sum_{j_k \leqq n} c_{n,j_k}\, \xi_{j_k} \qquad (c_{n,j_k} = \mathrm{E}\, x_n . \bar{\xi}_{j_k}), \tag{2}$$

où les variables ξ_{j_k} constituent une base orthonormale du sous-espace linéaire fermé, engendré par les éléments $x_j (j \leqq n)$ du processus. Il existe une étroite liaison entre cette décomposition orthogonale et les problèmes de prévision linéaire, optimum au sens de l'écart quadratique minimum. En effet, si $\hat{x}_n$ désigne la combinaison linéaire des éléments $x_j (j \leqq n-1)$, qui rend minimum la quantité $\mathrm{E}\,|\,x_n - \hat{x}_n\,|^2$, nous avons

$$x_n - \hat{x}_n = c_{n,n}\, \xi_n, \qquad |\,c_{n,n}\,|^2 = \mathrm{E}\,|\,x_n - \hat{x}_n\,|^2,$$

et l'erreur quadratique minimum vérifie la relation suivante :

$$\log |\,c_{n,n}\,|^2 \leqq \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} \log |\,\gamma_n(\lambda)\,|^2\, d\lambda.$$

2. *Sur le filtrage linéaire.* — Considérons deux processus discrets $\langle x_n \rangle$ et $\langle y_n \rangle$ du second ordre qui sont corrélés entre eux et dont les éléments sont

définis par les intégrales suivantes :

$$x_n = \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n^x(\lambda)\, d\xi(\lambda), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{E}\,|\,d\xi(\lambda)\,|^2 = d\mathrm{F}_{\xi\xi}(\lambda),$$

$$y_n = \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n^y(\lambda)\, d\eta(\lambda), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{E}\,|\,d\eta(\lambda)\,|^2 = d\mathrm{F}_{\eta\eta}(\lambda).$$

Les covariances sont alors données par

$$\mathrm{E}(x_n, \bar{x}_m) = \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n^x(\lambda)\, \overline{\gamma_m^x(\lambda)}\, d\mathrm{F}_{\xi\xi}(\lambda),$$

$$\mathrm{E}(y_n, \bar{y}_m) = \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n^y(\lambda)\, \overline{\gamma_m^y(\lambda)}\, d\mathrm{F}_{\eta\eta}(\lambda),$$

$$\mathrm{E}(x_n, \bar{y}_m) = \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n^x(\lambda)\, \overline{\gamma_m^y(\lambda)}\, d\mathrm{F}_{\xi\eta}(\lambda) \qquad \text{où} \quad \mathrm{F}_{\xi\eta}(\lambda) = \mathrm{E}\big[\xi(\lambda), \overline{\eta(\lambda)}\big].$$

On appelle la projection de y_n sur le processus $\langle x_n \rangle$, une combinaison linéaire $\hat{y}_n$ des variables x_n telle que la quantité $\mathrm{E}\,|\,y_n - \hat{y}_n\,|^2$ soit minimum. $\hat{y}_n$ peut se mettre sous la forme

$$\hat{y}_n = \int_{-\pi}^{+\pi} \mathrm{G}_n(\lambda)\, d\xi(\lambda)$$

et doit vérifier la relation d'orthogonalité

$$\mathrm{E}\big[(y - \hat{y}_n)\,\bar{\hat{y}}_n\big] = 0,$$

ce qui entraîne

$$\mathrm{G}_n(\lambda) = \frac{\gamma_n^y(\lambda)\, \overline{d\mathrm{F}_{\xi\eta}(\lambda)}}{d\mathrm{F}_{\xi\xi}(\lambda)}.$$

La variance de l'erreur est alors donnée par

$$\mathrm{E}\,|\,y_n - \hat{y}_n\,|^2 = \int_{-\pi}^{+\pi} |\,\gamma_n^y(\lambda)\,|^2 \left[d\mathrm{F}_{\eta\eta}(\lambda) - \frac{|\,\overline{d\mathrm{F}_{\xi\eta}(\lambda)}\,|^2}{d\mathrm{F}_{\xi\xi}(\lambda)} \right].$$

(1) KARHUNEN, *Ann. Acad. Sc. Fennicae. I. Math. Physica*, 37, 1947, p. 1-79.
(2) DOOB, *Stochastic Process.*
(3) KARHUNEN, *Arkiv Mat.*, 1, 1949, p. 141-160.

MÉCANIQUE. — *Sur une justification théorique de la formule de Mac Vetty pour le fluage.* Note de M. **André Sentis**, présentée par M. Henri Villat.

La formule empirique suivante a été proposée (1) pour représenter l'allongement d'une éprouvette en traction à température donnée, quand l'effort constant appliqué reste assez modéré pour que la section de l'éprouvette ne

présente pas de striction :

$$u = u_0 + \alpha t - \beta e^{-kt}$$

Dans cette formule apparaissent les trois composantes que les auteurs anglo-saxons distinguent : l'allongement instantané $u_0 - \beta$, le fluage transitoire (transient creep) $\beta(1 - e^{-kt})$ et le fluage visqueux (viscous creep) αt, α étant la pente de l'asymptote, (2). La formule s'applique à tous les niveaux de température. Elle est confirmée par un grand nombre de mesures faites, notamment aux États-Unis, sur des matières quasi isotropes (métaux et alliages) ou isotropes (verres, matières plastiques) (3).

Antérieurement nous avons proposé une théorie de la visco-élasticité isotherme, fondée sur l'hypothèse d'un temps de réponse τ de la matière (4). Dans le cas d'un mouvement par front dans un plan perpendiculaire à l'axe des x, le déplacement d'une section plane x sera de la forme $u = u(x, t)$ et les équations du mouvement se réduisent à une seule :

$$(\lambda + 2\mu)\left(1 + \tau\frac{\partial}{\partial t}\right)\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0.$$

Elle admet des solutions de la forme :

$$u = e^{\frac{t}{t_0}}V(x) + tu_0(x) + u_1(x).$$

avec

$$(\lambda + 2\mu)\left(1 + \frac{\tau}{t_0}\right)\frac{d^2V}{dx^2} - \frac{\rho}{t_0^2}V = 0, \qquad \frac{d^2u_0}{dx^2} = \frac{d^2u_1}{dx^2} = 0,$$

donc

$$u = \left(a_0 e^{\frac{x}{x_0}} + b_0 e^{-\frac{x}{x_0}}\right)e^{\frac{t}{t_0}} + t(\alpha_0 x + c_0) + \alpha_1 x + c_1,$$

a_0, b_0, α_0, c_0, α_1, c_1, étant des coefficients réels et x_0, t_0, des constantes, en général complexes, déterminées par les conditions aux limites et reliées par

$$(\lambda + 2\mu)\left(1 + \frac{\tau}{t_0}\right) - \rho\frac{x_0^2}{t_0^2} = 0.$$

Dans le cas où $1/t_0$ est réel et négatif, $1/x_0$ réel, on retrouve la formule de Mac Vetty :

$$u = (a_0 + b_0)e^{-\frac{t}{|t_0|}} + tc_0 + c_1$$

pour le déplacement de la face origine $x = 0$ par exemple. La contrainte axiale vaut

$$N = (\lambda + 2\mu)\left(1 - \frac{\tau}{|t_0|}\right)\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Si le fluage purement visqueux reste insensible, elle s'écrira, (pour $\alpha_0 = c_0 = 0$ et en prenant aussi $a_0 = 0$) :

$$N = (\lambda + 2\mu)\left(1 - \frac{\tau}{|t_0|}\right)\left(\alpha_1 - \frac{b_0}{x_0}e^{-\frac{x}{x_0} - \frac{t}{|t_0|}}\right).$$

Il s'agira du fluage sous sollicitation constante à l'infini :

$$(\lambda + 2\mu)\left(1 - \frac{\tau}{|t_0|}\right)\alpha_1.$$

Le cas de l'élasticité différée, qui se présente quand on décharge instantanément l'éprouvette, s'obtient pour $\alpha_1 = 0$.

A l'instant de la décharge, pris pour instant origine, la face origine possède un déplacement U_0 avec une vitesse initiale $(\partial u/\partial t)_0 = -(U_0/|t_0|)$, et est soumise à la contrainte initiale

$$N_0 = (\lambda + 2\mu)\left(1 - \frac{\tau}{|t_0|}\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_0 = \rho\,\frac{x_0^2}{t_0^2}\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_0\frac{t_0}{x_0} = \rho\,\frac{x_0}{t_0}\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_0.$$

Donc

$$(\lambda + 2\mu)\left(1 - \frac{\tau}{|t_0|}\right) = \rho\,\frac{x_0^2}{t_0^2} = \frac{1}{\rho}\,\frac{N_0^2}{\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_0^2}.$$

Il peut en résulter un moyen de déterminer τ, si l'on mesure N_0, U_0 et $(\partial u/\partial t)_0$

$$\tau = -\frac{U_0}{\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_0}\left[1 - \frac{N_0^2}{\rho(\lambda + 2\mu)\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_0^2}\right].$$

La caractéristique de cette classe de solution est que déplacement initial et vitesse initiale sont de signes contraires, et que cela entraîne une modération continuelle de la déformation et de la contrainte.

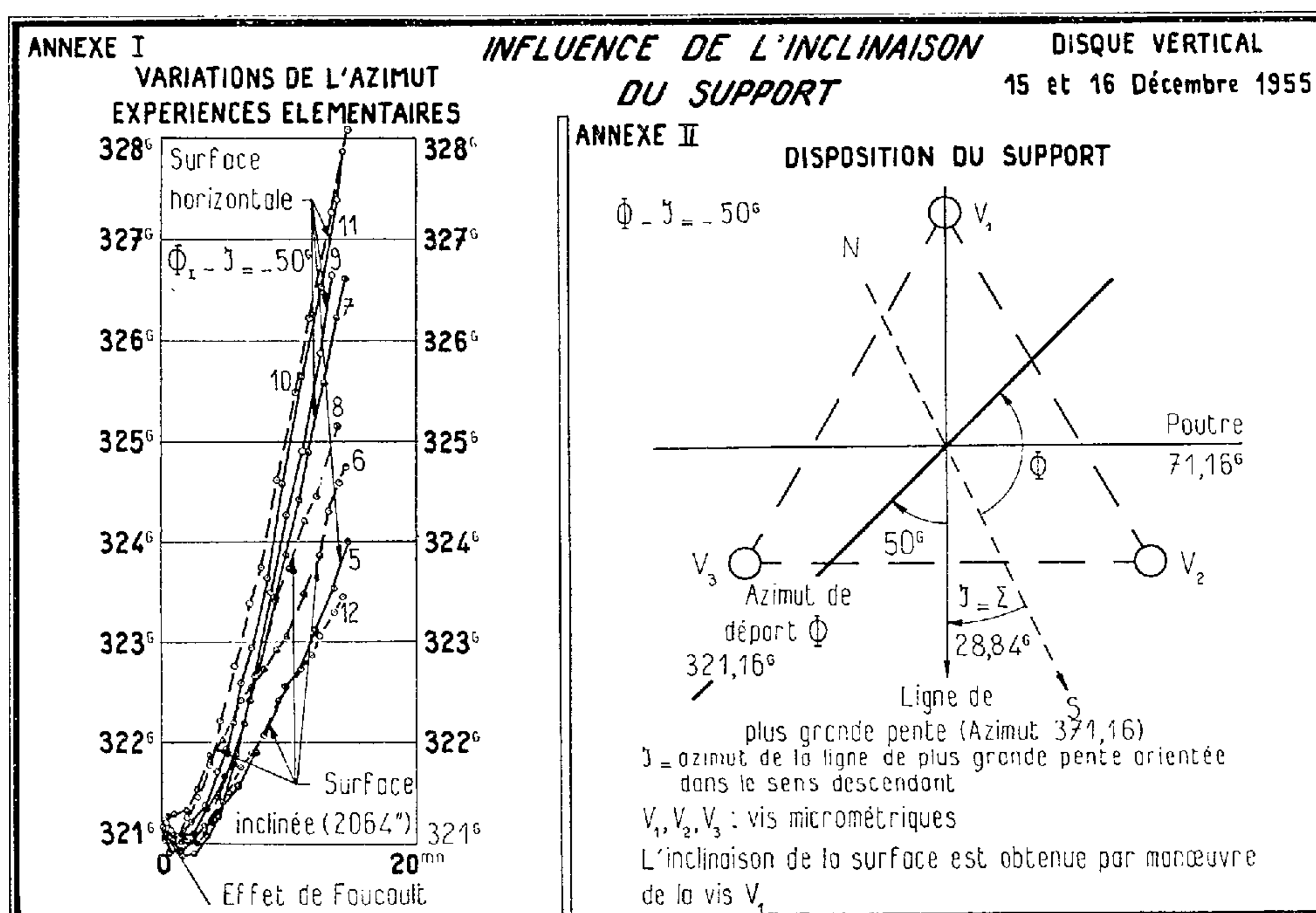
(1) P. G. Mc Vetty, *Mech. Engin.*, 56, n° 3, 1934, p. 149.
(2) P. G. Mc Vetty, *A. S. T. M. Proc.*, 37th, *An. Meeting*, 34, n° 2, 1934, p. 105.
(3) Marin et Cuff, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 49, 1949, p. 1158; Marin, Faupel et Hu, *ibid.*, 50, 1950, p. 1054; Marin et Yoh-Han Pao, *ibid.*, 51, 1951, p. 1277 et 52, 1952, p. 951; Marin, Webber et Weissmann, *ibid.*, 54, 1954, p. 1329.
(4) A. Sentis, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 729 et 1700.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.)

MÉCANIQUE. — *Détermination expérimentale de l'influence de l'inclinaison de la surface portante sur le mouvement du pendule paraconique à support anisotrope.* Note (*) de M. **Maurice Allais**, présentée par M. Albert Caquot.

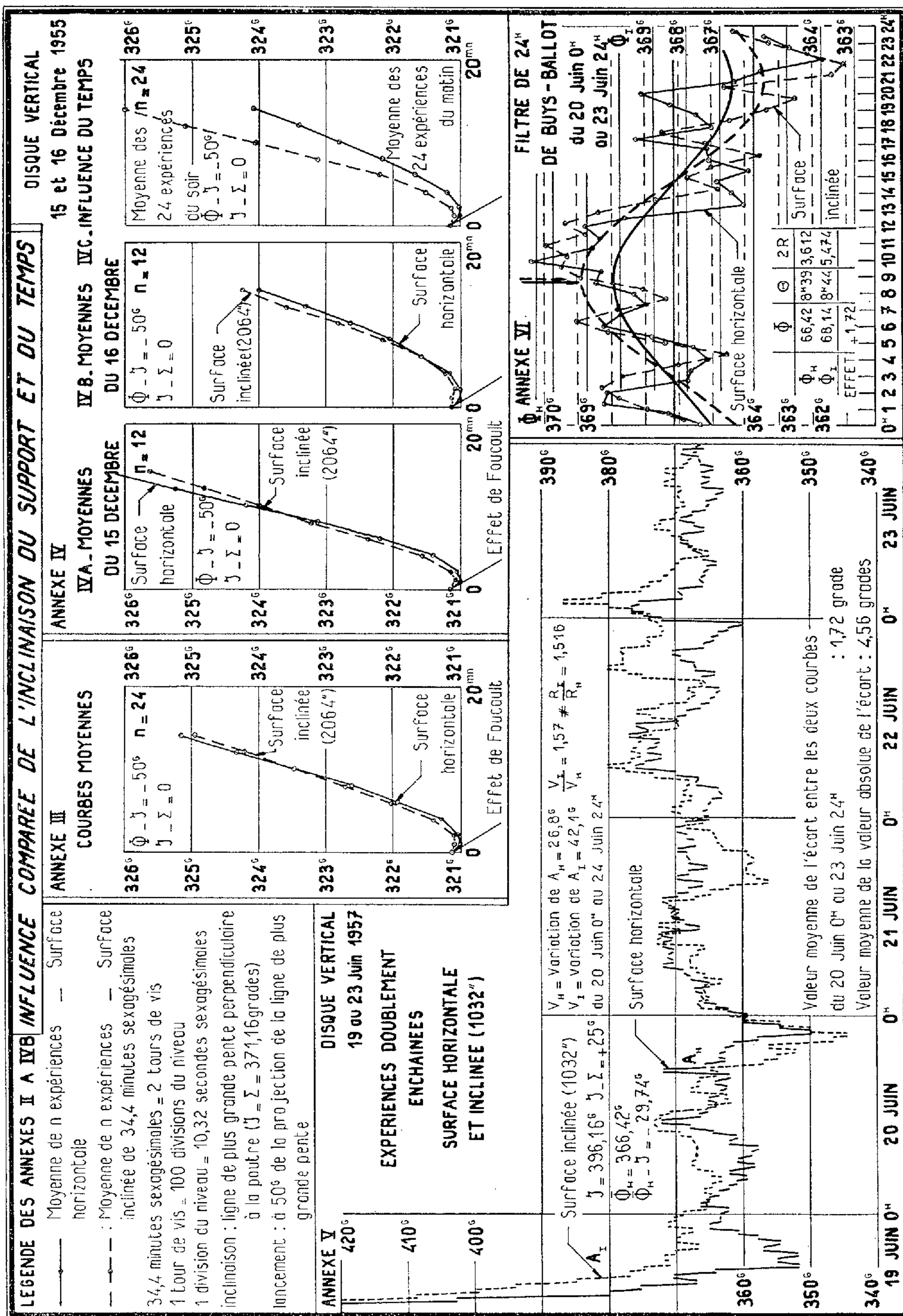
La comparaison des résultats expérimentaux obtenus en faisant varier l'inclinaison de la surface support de la bille du pendule paraconique, soit au cours de lâchers dans un azimut donné, soit au cours d'expériences doublement enchaînées, montre que les variations périodiques d'azimut au cours du temps ne peuvent pas être considérées comme résultant des variations de l'inclinaison du support par rapport à la verticale.

1. Pour déterminer l'influence de l'inclinaison du support (1) et pour éliminer toute influence périodique systématique j'ai réalisé des expériences successives, la surface du support étant alternativement horizontale et inclinée. J'appelle i l'inclinaison du support et $\mathcal{J}$ l'angle que fait avec le vecteur nord-sud la projection de la ligne de plus grande pente orientée vers le bas. L'azimut du plan d'oscillation est désignée par Φ. Je donne en annexe II les résultats obtenus les 15 et 16 décembre 1955 avec le pendule P_1 (2) pour 48 expériences de 14 mn, les expériences impaires correspondant à une surface horizontale et



les expériences paires à une surface inclinée, les billes étant changées après chaque expérience pour $i = 2064''$ et $\Phi - \mathcal{J} = -50$ gr. Bien que chaque expérience élémentaire soit sérieusement perturbée par l'influence des billes (*voir* en annexe I les résultats correspondant aux expériences 5 à 12), les courbes moyennes des 24 expériences impaires et des 24 expériences paires sont peu différentes. Il en est de même des moyennes calculées pour les 15 et 16 décembre (annexe III).

Cependant, si l'on considère les courbes moyennes de toutes les expériences du matin et du soir sans tenir compte de l'inclinaison, on trouve deux courbes moyennes très différentes. Des résultats analogues ont été obtenus les 22 et 24 mai 1957 pour $i = 1032''$ et $\Phi - \mathcal{J} = -25$ gr. Ces résultats montrent que l'influence systématique de l'époque, à quelques heures de distance, sur le mouvement est beaucoup plus grande que l'influence due à une inclinaison de



INFLUENCE COMPARÉE DE L'INCLINAISON DU SUPPORT ET DU TEMPS
LEGENDE DES ANNEXES II A IVB
Moyenne de n expériences — Surface horizontale
Moyenne de n expériences — Surface inclinée de 34,4 minutes sexagésimales
34,4 minutes sexagésimales = 2 tours de vis
1 tour de vis = 100 divisions du niveau
1 division du niveau = 10,32 secondes sexagésimales
inclinaison : ligne de plus grande pente perpendiculaire à la poutre (J − Σ = 371,16 grades)
lancement : à 50G de la projection de la ligne de plus grande pente
ANNEXE III
COURBES MOYENNES
ANNEXE IV
IVA. MOYENNES DU 15 DECEMBRE
IVB. MOYENNES DU 16 DECEMBRE
IVC. INFLUENCE DU TEMPS
DISQUE VERTICAL
15 et 16 Décembre 1955
Surface horizontale
Surface inclinée (2064")
Effet de Foucault
Moyenne des 24 expériences du soir
Moyenne des 24 expériences du matin
ANNEXE V
DISQUE VERTICAL
19 au 23 Juin 1957
EXPERIENCES DOUBLEMENT ENCHAINEES
SURFACE HORIZONTALE ET INCLINEE (1032")
Surface inclinée (1032")
Surface horizontale
Valeur moyenne de l'écart entre les deux courbes du 20 Juin 0H au 23 Juin 24H : 1,72 grade
Valeur moyenne de la valeur absolue de l'écart : 4,56 grades
19 JUIN 0H
20 JUIN
21 JUIN
22 JUIN
23 JUIN
ANNEXE VI
FILTRE DE 24H DE BUYS-BALLOT du 20 Juin 0H au 23 Juin 24H
Surface horizontale
Surface inclinée
EFFET +1,72

l'ordre de 2 000 secondes sexagésimales. Il est très remarquable que dans tous les cas les tangentes au départ des courbes moyennes correspondent exactement à l'effet de Foucault.

2. Par ailleurs, du 19 au 23 juin 1957, j'ai fait une série continue, de jour et de nuit, d'expériences doublement enchaînées d'une durée élémentaire de 14 mn. Pour les expériences impaires la surface était horizontale et pour les expériences paires on avait $i = 1032''$, $\mathcal{J} = 396$ gr. Les billes étaient changées à chaque expérience. Chaque expérience impaire de 14 mn commençait dans l'azimut auquel avait mené l'expérience impaire précédente, et de même pour les expériences paires. On a ainsi deux séries d'observations enchaînées indépendantes (annexe V). Les écarts qu'elles présentent sont dues d'une part à une légère influence systématique de l'inclinaison de la surface (1,72 gr pour $1032''$ pour $\Phi - \mathcal{J} = -29,7$ gr) et d'autre part à un effet accidentel prépondérant dû aux billes. Pour ces deux séries le filtre de Buys-Ballot (*fig.* VI) pour 24 h donne deux courbes de même allure, l'effet des billes étant pratiquement éliminé et l'inclinaison paraissant augmenter l'amplitude de l'effet périodique ([3]). Par ailleurs huit expériences doublement enchaînées chacune d'une durée de 10 h réalisées en mai-juin 1957 avaient mis en évidence une influence systématique de 2,77 gr pour une inclinaison double de $2064''$ et $\Phi - \mathcal{J} = -33,77$ gr. De toutes ces expériences et compte tenu des erreurs accidentelles, on peut conclure que l'influence de l'inclinaison est proportionnelle à i et approximativement égale à 1,5 gr pour $1000''$, pour $\Phi - \mathcal{J}$ peu différent de -30 gr.

3. Ces nombres peuvent être utilement rapprochés des résultats obtenus à Bougival et Saint-Germain en juillet 1958. Les amplitudes $2R$ des effets correspondant au filtre de 24 h 50 mn ont été de l'ordre de 2,15 gr alors que les variations journalières des niveaux n'ont jamais dépassé $8''$ ([4]).

4. De toutes ces indications il résulte que les effets périodiques constatés ne sauraient être attribués aux variations de l'inclinaison de la verticale.

(*) Séance du 1er décembre 1958.

([1]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2469; **245**, 1957, p. 1697, 1875, 2001, 2170 et 2467; **247**, 1958, p. 1428.

([2]) Pendule utilisé pendant les expériences continues de 1954 et 1955.

([3]) Sans doute en favorisant la formation d'ellipses.

([4]) Rappelons que les déviations théoriques de la verticale due à l'action lunisolaire sont de l'ordre du centième de seconde sexagésimale.

MAGNÉTO-AÉRODYNAMIQUE. — *Étude de la stabilité des écoulements de Resler-Sears.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

On recherche la stabilité de certains écoulements rectilignes d'un fluide compressible doué d'une conductivité électrique finie : On établit que les écoulements transoniques décélérés sont instables, et que les autres écoulements sont stables.

Considérons un fluide non visqueux, non conducteur de chaleur, doué d'une conductivité électrique finie, non nulle, qui s'écoule dans une tuyère de section constante. Dans le cas unidimensionnel, les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie, peuvent s'écrire

$$(1)\quad \begin{cases} \rho\left(\dfrac{\partial u}{\partial t}+u\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)+\dfrac{\partial p}{\partial x}-\sigma H(E-uH)=0, \\ \dfrac{\partial \rho}{\partial t}+u\dfrac{\partial \rho}{\partial x}+\rho\dfrac{\partial u}{\partial x}=0, \\ \dfrac{\partial S}{\partial t}+u\dfrac{\partial S}{\partial x}-\sigma(\gamma-1)Sp^{-1}(E-uH)^2=0, \end{cases}$$

où $S=p\rho^{-\gamma}$; u, p, ρ désignent respectivement les valeurs moyennes sur une section droite de la vitesse, de la pression, de la masse spécifique; γ est le rapport des chaleurs spécifiques, σ la conductivité électrique constante. L'axe Ox est parallèle à la direction de l'écoulement, les champs électrique et magnétique E, H, forment avec Ox un trièdre trirectangle direct. Ils résultent d'une part, des champs imposés par des dispositifs extérieurs à l'écoulement, d'autre part, des champs induits par le mouvement, et satisfont aux équations de Maxwell :

$$(2)\qquad \frac{\partial H}{\partial t}+\frac{\partial E}{\partial x}=0, \qquad \frac{\partial H}{\partial x}+\sigma(E-uH)=0,$$

où les courants de déplacement sont négligés.

Un écoulement est déterminé par les cinq fonctions de x, t : u, ρ, S, E, H vérifiant (1)-(2). Si les champs induits sont faibles en regard des champs appliqués, une approximation consiste à considérer E, H comme des données, (1) déterminant u, ρ, S. Dans les deux cas le système des caractéristiques est le même, la vitesse du son étant a,

$$a^2=\gamma p\rho^{-1}=\gamma S\rho^{\gamma-1}.$$

Les solutions stationnaires de (1), E, H étant constants, ont été étudiées par E. L. Resler et W. R. Sears [1]. On se propose d'en rechercher la stabilité pour les perturbations du second ordre.

Propagation de discontinuité du second ordre. — Soit un écoulement non perturbé soumis aux conditions suivantes : (a) (1) est vérifié; (b) (2) est vérifié; (c) les inconnues et leurs dérivées partielles jusqu'au second ordre sont continues. Une perturbation du second ordre se propage suivant les ondes progressive et régressive ($\varepsilon=\pm 1$), variétés $\mathfrak{S}_\varepsilon$ de l'espace-temps, solutions de

$$(3)_\varepsilon \qquad dx-(u+\varepsilon a)\,dt=0,$$

$\mathfrak{S}_\varepsilon$ divise l'espace-temps en régions non perturbée et perturbée, à l'intérieur desquelles (a), (b), (c) sont satisfaites, les inconnues étant continues à travers $\mathfrak{S}_\varepsilon$. L'étude des conditions de compatibilité associées à un système

d'équations aux dérivées partielles ([2]) montre que le saut à travers $\mathcal{S}_\varepsilon$ de la dérivée D_ε suivant $\mathcal{S}_\varepsilon$ de toute inconnue est nul, ainsi que les sauts de

$$D_{-\varepsilon}S, \quad D_{-\varepsilon}H, \quad D_{-\varepsilon}E, \quad D_{-\varepsilon}u + \varepsilon a\rho^{-1}D_{-\varepsilon}\rho,$$

avec

$$D_{-\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial t} + (u + \varepsilon a)\frac{\partial}{\partial x}, \qquad D = \frac{\partial}{\partial t} + u\frac{\partial}{\partial x}.$$

En introduisant deux variables dépendantes r_ε ([3]), (1) s'écrit

$$(4) \quad \begin{cases} 2r_\varepsilon = u + \varepsilon\displaystyle\int_0^\rho a(\rho, S)\rho^{-1}\,d\rho = u + 2\varepsilon\frac{a}{\gamma - 1} \qquad (\varepsilon = \pm 1), \\ 2D_\varepsilon r_\varepsilon = A + \varepsilon B, \qquad DS = \sigma(\gamma - 1)\rho^{-\gamma}(E - uH)^2, \end{cases}$$

$$A = \sigma\rho^{-1}H(E - uH) + \frac{\rho^{\gamma-1}}{\gamma - 1}\frac{\partial S}{\partial x}, \qquad B = \sigma a\rho^{-\gamma}S^{-1}(E - uH)^2.$$

Le saut d'accélération sur $\mathcal{S}_\varepsilon$ est

$$(5) \quad [Du]_\varepsilon = \frac{1}{2}[D_{-\varepsilon}r_\varepsilon] = \frac{1}{2z_\varepsilon}.$$

Une transformation de (4) montre que z_ε est solution de

$$D_\varepsilon z_\varepsilon + G_\varepsilon z_\varepsilon + \varepsilon\frac{\gamma + 1}{4a} = 0, \qquad G_\varepsilon = -\frac{\sigma H^2}{2\rho} - \varepsilon\frac{\sigma H}{4\rho a}\frac{E - uH}{u^2 - a^2}C_\varepsilon + \frac{\sigma}{4\rho a^2 u}\frac{(E - uH)^2}{u^2 - a^2}F_\varepsilon,$$

$$C_\varepsilon = 2(2\gamma - 1)u^2 + 3\varepsilon(\gamma + 1)au - (5\gamma - 1)a^2,$$
$$F_\varepsilon = (\gamma - 1)[\gamma u^3 - \varepsilon\gamma au^2 + (2\gamma + 3)a^2u - \varepsilon a^3],$$

où x, t sont liés par $(3)_\varepsilon$; les coefficients sont calculés à partir de l'état non perturbé. On obtient

$$(6) \quad \begin{cases} z_\varepsilon = K_\varepsilon^{-1}[z_0 - \varepsilon I_\varepsilon], \qquad I_\varepsilon = \displaystyle\int_0^t \frac{\gamma + 1}{4a}K_\varepsilon\,dt, \\ K_\varepsilon = \exp\displaystyle\int_0^t G_\varepsilon\,dt, \qquad z_0^{-1} = 2[Du]_{t=x=0}, \end{cases}$$

en choisissant pour origine des (x, t) le lieu et la date de la discontinuité initiale. (6) permet d'étudier la variation du saut d'accélération sur les deux ondes de propagation, pour un écoulement non perturbé et une discontinuité initiale donnés. L'écoulement est stable si lorsque $t \to \infty$ $[Du]_\varepsilon$ demeure fini et tend vers zéro, donc si z_ε n'a pas de zéro et tend vers l'infini. (2) n'a pas été utilisé pour obtenir (5)-(6) et la condition (b) est facultative pour la validité du raisonnement. On peut donc appliquer cette étude, que les champs induits par le mouvement soient négligés ou non.

Écoulements de Resler-Sears. — Les écoulements stationnaires ne comportant pas de blocage mis en évidence dans ([1]) satisfont à (a), (c), E, H étant constants. Ils sont : (α), supersoniques (lorsque $x \to +\infty$, $u \to u_3 = EH^{-1}$, le nombre de Mach M ayant une limite finie); (β), subsoniques (lorsque

$x \rightarrow +\infty$, $u \rightarrow u_1 = [(\gamma - 1)/\gamma]u_3$, $M \rightarrow 0$, la température croissant indéfiniment); (γ) transoniques accélérés ou décélérés, la vitesse au point sonique étant u ou u_3.

Dans les cas (α), (β) et (γ) accéléré, les ondes de perturbation progressive et régressive traversent tout le tube, ainsi que l'onde progressive dans le cas (γ) décéléré. Lorsque $t \rightarrow \infty$, $\lim G_\varepsilon = -\lim \sigma H^2/2\rho$, finie; I_ε est une fonction croissante bornée de t, et $K_\varepsilon \rightarrow 0$. Si $|z_0|$ est assez grand, z_ε n'a pas de zéro et tend vers l'infini.

Dans le cas (γ) décéléré, l'onde régressive tend asymptotiquement vers le point sonique, z_ε y admet une limite finie lorque $t \rightarrow \infty$. $[Du]_\varepsilon$ ne tend pas vers zéro, et l'écoulement perturbé ne peut être rétabli ([3]).

L'écoulement transonique décéléré est donc instable, tandis que dans tous les autres cas les effets électromagnétiques semblent ajouter, à l'intérêt de permettre de nouveaux types d'écoulement, celui de les stabiliser.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

([1]) E. L. RESLER et W. R. SEARS, *Z. angew. Math. Phys.*, 9 *b*, 1958, p. 509-518.

([2]) J. HADAMARD, *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'Hydrodynamique*, Chelsea publishing Company, 1949, chap. 2.

([3]) R. E. MEYER, *Quart J. Mech. and Appl. Math.*, 5, Pt 3, 1952.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre optique des éruptions solaires.*

Note (*) de M. RAYMOND MICHARD, présentée par M. André Danjon.

Environ 200 spectres d'éruptions provenant de plus de 60 phénomènes différents, ont été obtenus à l'aide d'une installation réalisée dans le cadre du programme français de l'Année Géophysique Internationale. L'étude semi-quantitative de ce matériel permet de dégager quelques lois nouvelles. En particulier, la présence fréquente d'un spectre continu est démontrée, et les propriétés de ce spectre sont décrites.

Dans le cadre du programme français de l'Année Géophysique un appareillage spécialement prévu pour la spectroscopie des éruptions et autres phénomènes solaires à évolution rapide, a été construit à l'Observatoire de Paris, et installé dans un laboratoire nouvellement achevé à l'Observatoire du Pic du Midi. Une brève description de cette installation a été publiée par R. Michard, R. Servajean et G. Laborde ([1]).

En 1957 et 1958 le laboratoire a pu fonctionner pendant environ onze mois. Malgré les difficultés liées à l'exploitation d'une instrumentation nouvelle et assez complexe, à laquelle le temps de « mise au point » a fait défaut, un matériel d'observation abondant a été obtenu : environ 200 spectres provenant de 63 éruptions chromosphériques sont utilisables. Rappelons que chaque spectre couvre en principe le domaine de longueurs d'onde 3 550-9 000 Å, les ordres $k = 2$, 3 et 4 d'un réseau à 300 traits/mm

étant séparés et photographiés *simultanément* sur trois bandes de film 16mm. La dispersion moyenne dans le visible est 2 Å/mm.

Avant les observations rapportées ici, on ne disposait de données abondantes que pour la raie H_α. Ces données montrent que l'intensité et le profil de cette raie présentent, outre des fluctuations irrégulières d'une éruption à l'autre, des variations systématiques avec la *phase* du phénomène et avec sa *position* sur le disque. L'existence de ces « lois » du phénomène éruptif étant de nature à faciliter sa compréhension, nous nous sommes attaché à les mettre en évidence pour d'autres composantes du spectre. Outre la région 6 600-6 850 qui manque toujours sur nos spectres, il arrive aussi qu'un des trois domaines infrarouge, visible ou ultraviolet manque par suite d'un mauvais fonctionnement des mécanismes du spectrographe (obturateurs ou avance des films). Si la pose et le développement n'ont pas été optima, certaines régions spectrales peuvent être inutilisables. Ces imperfections affectent peu les documents étudiés ici; ils peuvent être considérés comme bien homogènes et propres à un examen statistique.

Nous avons donc *estimé* sur tous nos spectres, en général dans des échelles arbitraires, les paramètres suivants : intensité centrale de H_α par rapport au continu voisin, « largeur » de la raie H_α (au sens habituel dans les observations spectrohélioscopiques); numéro de la dernière raie de Balmer visible en émission; intensités des raies métalliques λ 5 169,05 de Fe II, λ 5 183,62 de Mg I et λ 3 905,53 de Si I; intensité du spectre continu violet souvent associé aux éruptions; présence ou absence (en émission ou en absorption) de la raie λ 5 875,62 de He I. Ces estimations ont été toutes faites par l'auteur, et en une seule série, afin de leur conserver le maximum d'homogénéité. Les paramètres obtenus ont été ensuite correlés à la position sur le disque de l'éruption (définie par le paramètre usuel $\cos\theta$) et avec la phase à laquelle appartient le spectre considéré. Il nous a paru raisonnable de diviser l'évolution d'une éruption (ou d'un élément d'éruption dans le cas de phénomènes complexes et étendus) en quatre phases : la phase O est celle du maximum de brillance et de largeur de H_α (« flash phase » selon Ellison). La phase OO (montée rapide) précède la phase de maximum, la phase I (déclin rapide) la suit immédiatement; la phase II (déclin plus lent) est la phase terminale. Les phases ainsi définies ont des durées variables d'une éruption à l'autre : des valeurs typiques pour un phénomène isolé d'importance 1+ à 2+ seraient 5 mn pour chacune des phases OO, O et I et 15 mn pour la phase II. Elles ont été déterminées pour tous nos spectres d'après nos observations, complétées par les données rassemblées à l'Observatoire de Paris-Meudon pour la préparation du *Quarterly Bulletin on Solar Activity*.

Dans l'étude des relations entre paramètres spectraux et phase, seules

les éruptions pour lesquelles nous avions observé deux phases au moins ont été retenues; dans l'analyse des variations centre-bord, n'ont été utilisés que les spectres relatifs aux phases O ou I. Les spectres d'éruptions vues à l'extérieur du limbe solaire ont été étudiés à part.

1. *Spectre de Balmer.* — Nos estimations permettent, en retrouvant des résultats connus, de vérifier l'efficacité de la méthode suivie ici. Nous trouvons en accord avec L. Goldberg, H. Dodson et E. Muller (2) que la largeur L (H_α) augmente d'un facteur 2 environ du centre au bord du disque, tandis que la brillance au centre de la raie $B_0(H_\alpha)$ est en moyenne invariable. Le numéro n de la dernière raie de Balmer visible en émission montre une bonne corrélation avec $L(H_\alpha)$ mais pas avec $B_0(H_\alpha)$. Ceci semble montrer que l'opacité de l'éruption est le facteur dominant qui détermine la largeur de H_α et le paramètre n. Au centre du disque, n est compris entre 9 et 10 et atteint 13 en moyenne pour $\cos\theta < 0,3$.

2. *Raies métalliques.* — L'intensité des trois raies considérées augmente en moyenne du centre au bord du disque, montrant le rôle important de l'opacité : les éruptions sont optiquement minces pour les raies métalliques. La variation avec la phase est très marquée, sensiblement plus rapide que celle des raies de l'hydrogène. Le tableau suivant donne la variation avec la phase du paramètre $n-6$ ($n = 6$ correspondant à H_ζ dont l'émission est encore sensible sur les facules normales) et des intensités des raies métalliques.

Phase.....	OO.	O.	I.	II.
$n-6$......................	0,52	1	0,76	0,50
Métaux (moyenne)..........	0,62	1	0,54	0,19

L'émission de raies métalliques est caractéristique des phases initiales de l'éruption et décroît très vite après la phase O. Sur les éruptions voisines du limbe, on observe très souvent un décalage de position entre le point d'émission maximum des raies métalliques et le point d'émission maximum des raies de Balmer. Ces écarts indiquent que l'émission des métaux se situe à un niveau plus bas dans la chromosphère que celle de l'hydrogène, la différence étant d'environ 5 000 km pour les phases initiales de l'éruption.

3. *Raie* D_3. — Le comportement de cette raie de l'hélium est curieux, car elle peut apparaître en absorption, en émission ou pas du tout. Ce n'est que très près du limbe ($\cos\theta < 0,2$) que D_3 est en émission dans tous les cas. Parfois la raie est en absorption au voisinage immédiat de l'éruption mais invisible sur celle-ci. Les apparences s'interprètent aisément en admettant que les éruptions sont optiquement minces pour D_3 et que la fonction-source B_E, y est voisine de l'intensité du continu photosphérique I_p : lorsque $B_E < I_p$ la raie est en absorption (cas général) ; elle est

invisible pour $B_E = I_p$ et passe en émission pour $B_E > I_p$ ce qui se produit seulement près du limbe à cause de la décroissance de I_p, ou alors dans des éruptions exceptionnelles.

4. *Spectre continu.* — Jusqu'à présent les éruptions visibles en lumière blanche étaient considérées comme très rares et leur spectre continu était inconnu. Nos observations semblent montrer au contraire que les éruptions sont normalement accompagnées d'un spectre continu, mais expliquent en même temps la rareté de la visibilité du phénomène en lumière blanche. Nous avons trouvé 11 éruptions à spectre continu, la distinction avec les continus faculaires (parfois délicate) étant basée sur l'intensité et sur l'évolution du continu.

Dans tous les cas, le continu éruptif augmente très rapidement d'intensité dans le violet et le proche ultraviolet; souvent imperceptible dans le visible (nos films sont de faible contraste!) il atteint son maximum de visibilité dans les ailes des raies H et K sur lesquelles il tranche fortement.

D'autre part l'émission d'un continu est confinée aux phases initiales de l'éruption. Sauf dans un cas douteux, nous n'avons jamais observé de continu postérieurement à la phase O.

Enfin le continu éruptif augmente très fortement de visibilité vers le bord du disque. Sur 10 éruptions observées à la phase O pour $\cos\theta < 0,6$, 8 montrent un spectre continu certain. Cette proportion tombe à 3 sur 12 pour $\cos\theta > 0,6$, et encore les continus sont-ils très faibles.

Ces indications sur la répartition spectrale et la variation centre-bord des continuums éruptifs, d'ailleurs en accord avec ce qu'on avait pu deviner d'après les observations en lumière blanche ([3]), les apparentent fortement à ceux des facules. Il doit s'agir d'une augmentation temporaire, soit de la densité (donc de l'épaisseur optique) des basses couches chromosphériques comprises entre 0 et 1000 km dont la température est de l'ordre de 6000°; soit, moins vraisemblablement, d'une augmentation de température sans changement de densité.

(*) Séance du 12 janvier 1959.
([1]) *Astrophys. J.*, 127, 1958, p. 504.
([2]) *Astrophys. J.*, 120, 1954, p. 83.
([3]) U. Becker, *Z. Astrophys.*, 46, 1958, p. 168.

RADIOASTRONOMIE. — *Relation entre les émissions de type IV et d'autres formes d'activité solaire.* Note de Mlle **Yvette Avignon** et Mme **Monique Pick**, présentée par M. André Danjon.

Les émissions de type IV définies sur ondes métriques sont généralement associées à de grands sursauts sur ondes centimétriques. On montre qu'il existe une corrélation étroite entre les centres optiques qui donnent naissance aux types IV et les centres d'orages radioélectriques.

Un nouveau type d'émission radioélectrique solaire, le type IV, toujours associé à une éruption chromosphérique, a précédemment été défini par Boischot à l'aide d'observations faites sur la fréquence 169 Mc/s avec le grand interféromètre de Nançay [1]. Cette émission se traduit par une augmentation de rayonnement en général très stable, et d'une grande durée (plusieurs minutes à plusieurs heures). Ce type d'émission a, par la suite, été observé à l'aide de récepteurs panoramiques, dans la bande de fréquence 580-100 Mc/s par F. T. Haddock [2] et par A. Maxwell [3] et dans la bande 70-40 Mc/s par J. P. Wild [4]; sur de tels enregistrements, cette émission est caractérisée par un large continuum. Boischot et Denisse ont proposé d'expliquer le rayonnement de type IV par l'émission synchrotron d'électrons de haute énergie [5].

Nous nous sommes intéressés à étudier les positions sur le disque solaire des éruptions chromosphériques associées aux types IV. Cette étude porte sur une période de deux ans (juin 1956-juin 1958).

1. *Sélection des types IV.* — Le problème qui se pose d'abord est celui de l'identification des types IV, car il est souvent difficile de les reconnaître sans ambiguïté à partir des seules observations sur des fréquences discrètes. En effet, les types IV, bien que couvrant toujours une assez large bande de fréquence, ont des spectres différents. Les uns se manifestent avec intensité sur ondes centimétriques où ils se traduisent par de grands sursauts généralement complexes très caractéristiques [6]; d'autres sont surtout intenses sur ondes métriques et difficiles à distinguer pendant les périodes d'orage. Pour éviter toute ambiguïté, nous avons retenu les types IV qui correspondent à des « grands sursauts centimétriques » de durée supérieure à 10 mn, d'intensité maxima supérieure à 50.10^{-21} W/m²/c/s sur 9 400 Mc/s, et à 30.10^{-21} W/m²/c/s sur 3 000 Mc/s, sursauts dont le spectre s'étend presque toujours sur ondes métriques.

En tenant compte de ces critères d'énergie et de durée, nous avons pu dresser une liste de types IV probables, à l'aide des publications des différentes stations radioastronomiques.

Nous avons été ainsi conduits à rejeter certaines émissions sur ondes métriques, ayant les caractéristiques du type IV exposées plus haut, mais dont le continuum ne s'étend pas jusqu'aux ondes centimétriques, bien que nous n'ayons pas de raison de penser que ces émissions, qui se présentent parfois comme des recrudescences d'orages, soient de nature différente des types IV que nous avons sélectionnés.

Pour la période de deux ans étudiée, nous avons trouvé 128 types IV; pour 100 d'entre eux, nous avons pu déterminer les éruptions chromosphériques associées dont les importances sont distribuées de la façon suivante : E_1, 23 %; E_2, 47 %; E_3, 30 %.

2. *Liaison des types IV avec les orages radio.* — On sait que l'inter-

féromètre de Nançay permet de localiser à la surface du Soleil les centres d'activité d'orages radio sur 169 Mc/s et de construire des cartes qui suivent jour après jour l'évolution en position et en intensité de ces centres d'activité ([7]). Les relations de ces centres radio avec les centres optiques ont été étudiées ailleurs ([8]).

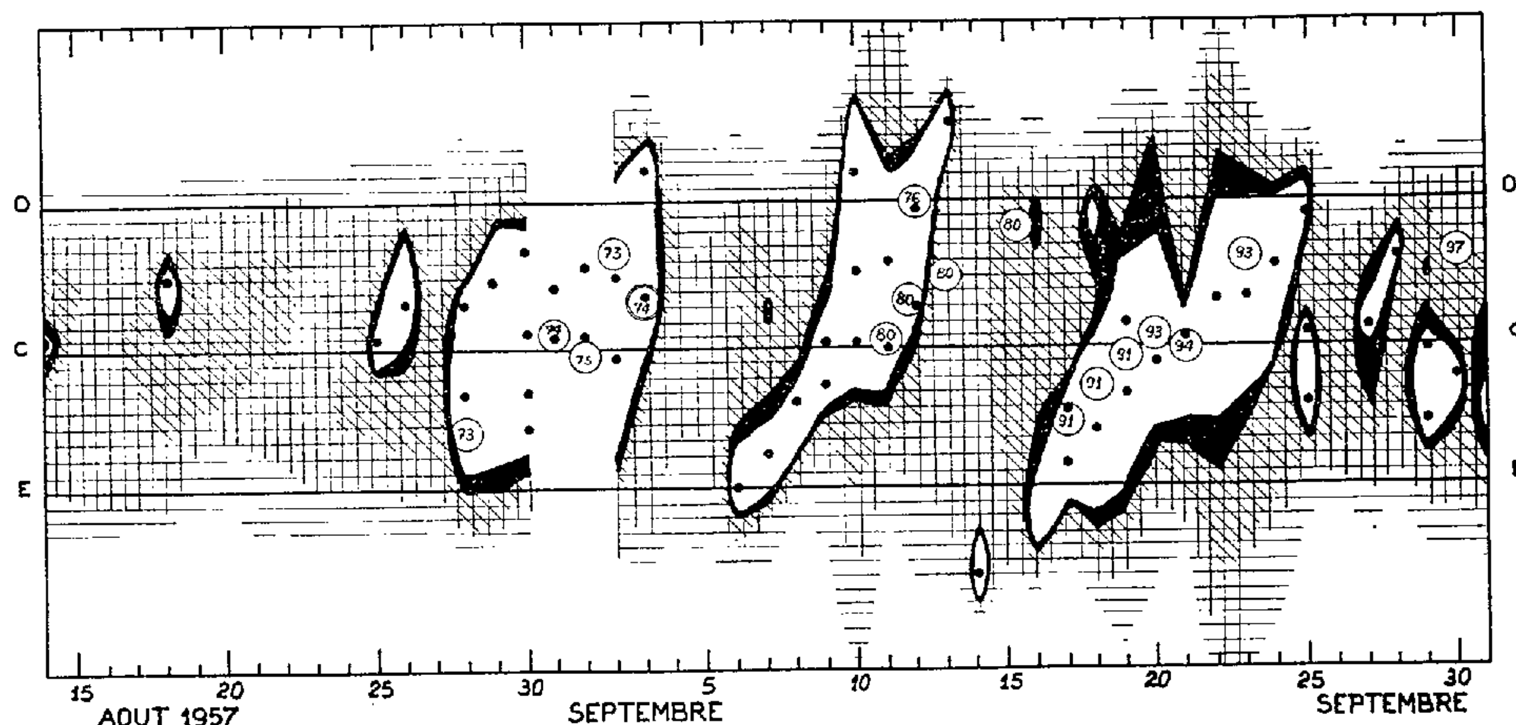


Fig. 1. — Positions journalières des centres d'activité par rapport au centre du disque.

● Centres radio sur ondes métriques;

○ Centre optique associé au type IV;

⊙ Le centre optique est associé à deux types IV au cours de la même journée.

En portant sur ces mêmes cartes les centres optiques sur lesquels prennent naissance les éruptions chromosphériques associées aux types IV (*fig.* 1), nous constatons qu'ils sont situés le plus souvent dans les périodes d'orage radio. Mais, par contre, il existe certaines époques d'orage radio auxquelles aucun type IV n'est associé. De plus, les apparitions de types IV pendant les périodes solaires calmes sont exceptionnelles. Ces exceptions correspondent souvent à des types IV dont les centres optiques associés sont situés sur le bord du disque solaire; ceci peut être expliqué par l'effet de directivité bien connu ([8]) des orages radio dont la visibilité décroît beaucoup au voisinage du limbe.

On peut donc conclure qu'il existe une corrélation étroite entre la présence sur le Soleil des centres optiques associés aux types IV et des centres d'activité d'orage radio.

3. *Centres optiques associés aux types IV.* — Nous avons souvent noté l'existence de centres optiques qui sont à l'origine de types IV plusieurs fois au cours de leur passage; des données sur ces centres, identifiés par leur numéro du *Quarterly Bulletin*, sont réunies dans le tableau suivant.

Remarquons que ces centres optiques correspondent aux « condensations » sur ondes centimétriques d'intensité élevée ([9]).

Centres.	Coord. Carrington.	Passage au méridien.	Nombre de types IV observés sur ces centres.	Autres centres actifs pendant la même période. Centre.	Coordonnées.	Passage au méridien.	Nombre de types IV.
34...	29 N. L : 262	22,8/ 4/57	5	33	15 S. L : 265	22,6/ 4/57	1
				36	13 S. L : 257	23,2/ 4/57	1
							sursaut cm imp.
107...	11 N. L : 76	30,3/ 6/57	3	–	–	–	–
73...	29 S. L : 338	31,1/ 8/57	2	74	24 N. L : 330	31,7/ 8/57	3
				75	15 N. L : 328	31,9/ 8/57	1
80...	11 N. L : 193	11,1/ 9/57	4	81	16 S. L : 187	11,5/ 9/57	1
				76	25 S. L : 251	6,7/ 9/57	1
91...	23 N. L : 83	19,4/ 9/57	3	93	9 N. L : 70	20,4/ 9/57	2
				94	10 N. L : 59	21,2/ 9/57	1
126...	18 N. L : 313	20,2/12/57	5	125	15 S. L : 328	19/12/57	1
				127	4 S. L : 308	20,6/12/57	1
107...	13 S. L : 90	29,1/ 3/58	3	109	22 S. L : 71	30,6/ 3/58	2
				108	7 S. L : 88	29,3/ 3/58	1

Ce tableau met en évidence l'existence fréquente de deux ou trois centres optiques donnant plusieurs types IV pendant une même période; ou bien ceux-ci ont la même longitude, mais se situent de part et d'autre de l'équateur (n°s 73, 74, 75); ou bien ils se trouvent dans un même hémisphère et assez proche les uns des autres (n°s 91, 93, 94).

On peut noter que 64 % des types IV se produisent dans quatre fuseaux privilégiés, larges d'environ 30° et de longitudes moyennes : 75, 185, 260, 325°; l'activité persiste dans ces fuseaux pendant de nombreuses rotations.

(1) A. Boischot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1326.
(2) F. T. Haddock, *Proc. Inst. Radio Eng.*, 46, 1958, p. 3.
(3) A. Maxwell, G. Swarup et A. R. Thompson, *Proc. Inst. Radio Eng.*, 46, 1958, p. 142.
(4) J. P. Wild, K. V. Sheridan et G. H. Trent, *Symposium de Radioastronomie*, Paris, 1958.
(5) A. Boischot et J. F. Denisse, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2199.
(6) M. R. Kundu, *Thèse*, Paris, 1957.
(7) Y. Avignon, E. J. Blum, A. Boischot, R. Charvin, M. Ginat et P. Simon, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1460.
(8) A. Boischot, *Thèse*, Paris, 1958.
(9) M. R. Kundu, *Symposium de Radioastronomie*, Paris, 1958.

RELATIVITÉ. — *Sur le tenseur impulsion-énergie d'un champ électromagnétique.* Note (*) de Mme **Éliane Blancheton**, présentée par M. Georges Darmois.

Énoncé d'une condition nécessaire et suffisante pour qu'un tenseur puisse être identifié avec le tenseur impulsion-énergie d'un champ électromagnétique. Tenseur impulsion-énergie d'un champ électromagnétique voisin d'un champ électromagnétique singulier. Étude d'un état de radiation totale généralisée.

1. Soit V_4 la variété espace-temps de la Relativité générale munie de la métrique de type hyperbolique normal

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta.$$

Le tenseur impulsion-énergie associé au champ électromagnétique $H^{\alpha\beta}$ est

$$E^{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g^{\alpha\beta} H^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu} - H^{\alpha\lambda} H_\lambda{}^\beta,$$

$H^{\alpha\beta}$ étant antisymétrique, on en déduit

$$E^{\alpha\beta} = E^{\beta\alpha}, \tag{1}$$

$$g_{\lambda\mu} E^{\lambda\mu} = 0 \tag{2}$$

et, en désignant par σ le scalaire positif ou nul $1/4[\mathrm{Tr}(H^4) - 1/4[\mathrm{Tr}(H^2)]^2]$

$$g_{\lambda\mu} E^{\alpha\lambda} E^{\mu\beta} = \sigma g^{\alpha\beta}. \tag{3}$$

Réciproquement, soit un tenseur $E^{\alpha\beta}$ défini en un point x de V_4 et vérifiant (1), (2) et (3).

1° $\sigma > 0$. — (3) montre que les valeurs propres de la matrice $(E^{\alpha\beta})$ relativement à la matrice $(g^{\alpha\beta})$ sont $\sqrt{\sigma}$ et $-\sqrt{\sigma}$. (2) entraîne que chaque valeur propre est racine double de l'équation caractéristique. Tenant compte de (1), on voit qu'il existe un repère orthonormé composé de vecteurs propres (e_λ), e_0 étant orienté dans le temps, e_1, e_2 et e_3 dans l'espace pour lequel

$$E^{\alpha\beta} = \pm\sqrt{\sigma}(e_0^\alpha e_0^\beta + e_1^\alpha e_1^\beta - e_2^\alpha e_2^\beta + e_3^\alpha e_3^\beta)$$

et le tenseur $E^{\alpha\beta}$ peut être interprété comme le tenseur impulsion énergie d'un champ électromagnétique non singulier.

2° $\sigma = 0$. — On a alors

$$E^{\alpha\beta} = \tau L^\alpha L^\beta,$$

τ étant un scalaire, et L un vecteur isotrope. Le tenseur $E^{\alpha\beta}$ peut être interprété comme le tenseur impulsion-énergie d'un champ électromagnétique singulier.

Au total, la condition nécessaire et suffisante pour qu'on puisse interpréter le tenseur $E^{\alpha\beta}$ comme le tenseur impulsion-énergie d'un champ électroma-

gnétique est qu'il vérifie le système

$$E^{\alpha\beta} = E^{\beta\alpha},$$
$$g_{\lambda\mu} E^{\lambda\mu} = 0,$$
$$g_{\lambda\mu} E^{\alpha\lambda} E^{\mu\beta} = \sigma g^{\alpha\beta} \qquad (\sigma \geqq 0).$$

2. Soit $E_0^{\alpha\beta}$ le tenseur impulsion-énergie d'un champ électromagnétique singulier, et $a_{\alpha\beta}$ une solution des équations d'Einstein

$$\mathfrak{S}^{\alpha\beta} = \chi E_0^{\alpha\beta}.$$

où $\mathfrak{S}_\alpha^\beta$ est le tenseur d'Einstein correspondant à la métrique $a_{\alpha\beta}$.

On considère une famille à un paramètre ε de tenseurs $E^{\alpha\beta}(x, \varepsilon)$, et l'on désigne par $g_{\alpha\beta}(x, \varepsilon)$ une solution des équations

$$S^{\alpha\beta} = \chi E^{\alpha\beta},$$

où $S^{\alpha\beta}$ est le tenseur d'Einstein correspondant à $g_{\alpha\beta}$. On supposera :

1° que $E^{\alpha\beta}$ et $g_{\alpha\beta}$ coïncident respectivement avec $E_0^{\alpha\beta}$ et $a_{\alpha\beta}$ pour $\varepsilon = 0$;

2° que $E^{\alpha\beta}$ et $g_{\alpha\beta}$ admettent par rapport à ε des développements limités de la forme

$$E^{\alpha\beta} = E_0^{\alpha\beta} + \varepsilon E_1^{\alpha\beta} + \varepsilon^2 E_2^{\alpha\beta} + o(\varepsilon^2),$$
$$g_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta} + \varepsilon\gamma_{\alpha\beta} + \varepsilon^2\gamma_{(2)\alpha\beta} + o(\varepsilon^2);$$

3° que E vérifie (1), (2) et (3). On posera

$$\sigma = \varepsilon\sigma_1 + \varepsilon^2\sigma_2 + o(\varepsilon^2).$$

En écrivant que (1), (2) et (3) sont vérifiées quel que soit ε, il vient

$$E_0^{\alpha\beta} = \tau L^\alpha L^\beta \qquad \text{où} \qquad a_{\alpha\beta} L^\alpha L^\beta = 0,$$
$$E_1^{\alpha\beta} = E_1^{\beta\alpha}, \qquad E_2^{\alpha\beta} = E_2^{\beta\alpha},$$

(4) $$a_{\lambda\mu} E_1^{\lambda\mu} + \gamma_{\lambda\mu} E_0^{\lambda\mu} = 0,$$

(5) $$a_{\lambda\mu}(E_1^{\alpha\lambda} E_0^{\mu\beta} + E_0^{\alpha\lambda} E_1^{\mu\beta}) + \gamma_{\lambda\mu} E_0^{\alpha\lambda} E_0^{\mu\beta} = \sigma_1 a^{\alpha\beta},$$

(6) $$a_{\lambda\mu}(E_2^{\alpha\lambda} E_0^{\mu\beta} + E_0^{\alpha\lambda} E_2^{\mu\beta} + E_1^{\alpha\lambda} E_1^{\mu\beta}) + \gamma_{\lambda\mu}(E_1^{\alpha\lambda} E_0^{\mu\beta} + E_0^{\alpha\lambda} E_1^{\mu\beta}) + \gamma_{(2)\lambda\mu} E_0^{\alpha\lambda} E_0^{\mu\beta} = \sigma_2 a^{\alpha\beta} - \sigma_1 a^{\alpha\lambda} a^{\beta\mu} \gamma_{\lambda\mu}.$$

La résolution de (4), (5) et (6) se fait en introduisant une base Σ dont le premier vecteur est le vecteur isotrope L, le deuxième un vecteur isotrope M tel que $\langle L, M \rangle = 1$. On complète la base par deux vecteurs U et V normés par $\langle U, U \rangle = -1$, $\langle V, V \rangle = -1$, orthogonaux à L et à M, orthogonaux entre eux (les produits scalaires sont relatifs à la métrique de coefficients $a_{\alpha\beta}$).

On obtient

$$\sigma_1 = 0,$$
$$E_1^{\alpha\beta} = \tau_1 L^\alpha L^\beta + a(L^\alpha M^\beta + L^\beta M^\alpha) + k(U^\alpha U^\beta - V^\alpha V^\beta),$$

où τ_1 est un scalaire arbitraire. On a posé

$$a = -2\gamma_{\lambda\mu} L^\lambda L^\mu, \qquad k = \pm\sqrt{\sigma_2}.$$

Un changement de coordonnées de la forme

$$x^{\lambda} = y^{\lambda} + \varepsilon\varphi^{\lambda}(y^{\mu})$$

permet d'annuler a. $E^{\alpha\beta}$ admet alors la forme réduite

$$E^{\alpha\beta} = (\tau + \varepsilon\tau_1)L^{\alpha}L^{\beta} + \varepsilon k(U^{\alpha}U^{\beta} - V^{\alpha}V^{\beta}) + o(\varepsilon). \tag{7}$$

3. Sur une variété V_4 munie d'une métrique (M), on considère un tenseur $A^{\alpha\beta,\lambda\mu}$ présentant le même type de symétrie que le tenseur de courbure. On introduit une base $\Sigma' = [L', M', U', V']$, ayant même matrice de Gram que la base Σ. Les produits scalaires sont ici relatifs à la métrique (M). Au tenseur $A^{\alpha\beta,\lambda\mu}$, on associe les tenseurs

$$\star A_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}A^{\gamma\delta}{}_{\lambda\mu}, \qquad \star\star A_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{4}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\eta_{\lambda\mu\nu\rho}A^{\gamma\delta,\nu\rho},$$

$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ étant la forme élément de volume.

Les relations

$$A^{\alpha\beta} = A^{\alpha\lambda\beta}{}_{\lambda} = \tau L'^{\alpha}L'^{\beta} + k(U'^{\alpha}U'^{\beta} - V'^{\alpha}V'^{\beta}),$$
$$\star A_{\alpha\beta,\lambda\mu}L'^{\alpha}L'^{\lambda} = 0, \qquad A_{\alpha\beta,\lambda\mu}M'^{\alpha}M'^{\lambda}L'^{\beta} = 0$$

entraînent

$$A_{\alpha\beta,\lambda\mu}L'^{\alpha}L'^{\lambda} = 0, \qquad \star\star A_{\alpha\beta,\lambda\mu}L'^{\alpha}L'^{\lambda} = 0 \qquad \star\star A_{\alpha\beta,\lambda\mu}M'^{\alpha}M'^{\lambda}L'^{\beta} = 0.$$

4. On applique ce résultat à la métrique de coefficients $g_{\alpha\beta}$ et au tenseur de courbure qui lui correspond. Si dans un voisinage de x on a

$$R^{\alpha\beta} = \lambda L'^{\alpha}L'^{\beta} + \mu(U'^{\alpha}U'^{\beta} - V'^{\alpha}V'^{\beta}), \qquad \star R_{\alpha\beta,\lambda\mu}L'^{\alpha}L'^{\lambda} = 0, \qquad R_{\alpha\beta,\lambda\mu}M'^{\alpha}M'^{\lambda}L'^{\beta} = 0 \tag{8}$$

le point x présente un état de radiation totale généralisée au sens de L. Bel, et les trajectoires du vecteur L′ sont des géodésiques de la métrique $g_{\alpha\beta}$ (1).

En particulier, si l'on revient aux hypothèses du paragraphe 2, on remarque que, pour $a = 0$,

$$L^{\alpha}L^{\beta}g_{\alpha\beta} = o(\varepsilon).$$

On pourra choisir

$$L'^{\alpha} = L^{\alpha}, \qquad M'^{\alpha} = M^{\alpha} + o(1), \qquad U'^{\alpha} = U^{\alpha} + o(1), \qquad V'^{\alpha} = V^{\alpha} + o(1).$$

(7) montre que $E^{\alpha\beta}$, donc $R^{\alpha\beta}$ est, au premier ordre près de la forme (8) et l'on peut lui appliquer le résultat précédent : les trajectoires du vecteur L sont des géodésiques de la métrique $g_{\alpha\beta}$.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) L. Bel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3015.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Identification des solutions des équations de Dirac sous* P, T *et* C. Note de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

En considérant P, T, C et leurs combinaisons comme substitutions de variables, on identifie les solutions des équations de Dirac engendrées par ces opérateurs.

1\. Les équations de Dirac :

$$\gamma_\lambda\left(\partial_\lambda - \frac{ie}{\hbar c}A_\lambda(x)\right)\psi(e, x) + \varkappa\psi(e, x) = 0,$$
$$\left(\partial_\lambda + \frac{ie}{\hbar c}A_\lambda(x)\right)\bar{\psi}(e, x)\gamma_\lambda - \varkappa\,\bar{\psi}(e, x) = 0,$$

sont invariantes par rapport au retournement de l'espace, à l'inversion du temps et à la conjugaison de charge. Ces opérations peuvent être considérées aussi comme de simples substitutions des variables e, $\vec{r}$, t sans changement de système des coordonnées. Dans ce cas, on désigne ces opérations par P, T, et C. A des facteurs de phase près,

$$G = \{I, P, T, PT, C, CP, CT, CPT\}$$

forme un groupe, I étant l'élément unité (substitution de variables identique). Nous précisons que l'opération T correspond à l'inversion du temps selon la définition de Wigner.

A partir d'une certaine solution $\psi(e, \vec{r}, t)$ des équations de Dirac, l'opération du groupe G, à l'aide de celle du groupe L (substitution de variables correspondant à la transformation de Lorentz propre), peut engendrer toutes les solutions remplissant les mêmes conditions physiques que $\psi(e, \vec{r}, t)$ elle-même, si G et L sont entièrement applicables. Ainsi, ces solutions sont toutes liées les unes aux autres par les groupes G et L. Si la solution $\psi(e, \vec{r}, t)$ représente un certain état physique bien défini, on pourra identifier de façon précise les états que représentent les solutions engendrées par les groupes G et L, quand on connaît les constantes de mouvement du problème dynamique considéré. Dans cette Note, nous nous bornerons à l'identification des solutions engendrées par le groupe G.

2\. Pour que les opérateurs de G puissent engendrer des solutions, le champ extérieur $A_\lambda(\vec{r}, t)$ doit remplir certaines conditions en ce qui concerne ses caractéristiques fonctionnelles. En cas de substitutions de variables, il s'agit en effet des propriétés fonctionnelles de $A_\lambda(\vec{r}, t)$ dans l'espace-temps, mais non pas de son comportement tensoriel. Dans cette Note, nous nous bornerons au cas où le champ extérieur est absent et où tous les opérateurs

de G sont applicables. Nous pouvons alors démontrer un théorème que, si $\psi(e, \vec{r}, t)$ est une solution des équations de Dirac, les spineurs

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Gamma_{I}\ \psi\ (e, \vec{r}, t), & \Gamma_{P}\ \psi\ (e, -\vec{r}, t), \\ \Gamma_{T}\ \overline{\psi}^{T}(e, \vec{r}, -t), & \Gamma_{PT}\ \overline{\psi}^{T}(e, -\vec{r}, -t), \\ \Gamma_{C}\ \overline{\psi}^{T}(-e, \vec{r}, t), & \Gamma_{CP}\ \overline{\psi}^{T}(-e, -\vec{r}, t), \\ \Gamma_{CT}\psi\ (-e, \vec{r}, -t), & \Gamma_{CPT}\psi\ (-e, -\vec{r}, -t), \end{array} \right.$$

sont aussi des solutions de ces équations. L'indice ^{T} désigne la transposition. Les matrices Γ peuvent être des matrices unitaires et hermitiennes; en ce qui suit, nous les supposons toujours ainsi. Elles sont déterminées par les conditions suivantes

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{c} \Gamma_{I} = 1; \\ \Gamma_{P}\vec{\gamma}\ \Gamma_{P}^{-1} = -\vec{\gamma}, \qquad \Gamma_{P}\gamma_{4}\Gamma_{P}^{-1} = \gamma_{4}; \\ \Gamma_{T}\vec{\gamma}^{T}\Gamma_{T}^{-1} = -\vec{\gamma}, \qquad \Gamma_{T}\gamma_{4}^{T}\Gamma_{T}^{-1} = \gamma_{4}; \\ \Gamma_{PT}\gamma_{\lambda}^{T}\Gamma_{PT}^{-1} = \gamma_{\lambda}; \\ \Gamma_{C}\ \gamma_{\lambda}^{T}\Gamma_{C}^{-1} = -\gamma_{\lambda}; \\ \Gamma_{CP}\vec{\gamma}^{T}\Gamma_{CP}^{-1} = \vec{\gamma}, \qquad \Gamma_{CP}\gamma_{4}^{T}\Gamma_{CP}^{-1} = -\gamma_{4}; \\ \Gamma_{CT}\vec{\gamma}\ \Gamma_{CT}^{-1} = \vec{\gamma}, \qquad \Gamma_{CT}\gamma_{4}\Gamma_{CT}^{-1} = -\gamma_{4}; \\ \Gamma_{CPT}\gamma_{\lambda}\Gamma_{CPT}^{-1} = -\gamma_{\lambda}. \end{array} \right.$$

3. Si $\psi(e, \vec{r}, t)$ représente un certain état bien défini de l'électron, quels sont les états que représentent les huit solutions (1) engendrées par le groupe G? Étant données les caractéristiques de P, T et C, ces huit solutions ne sont pas toutes distinctes et indépendantes (orthogonales). En fait, quatre seulement d'entre elles sont indépendantes, les quatre autres leur étant identiques (aux constantes de normalisation près). Pour identifier les solutions (1), il faut connaître d'abord les grandeurs constantes de mouvement du problème dynamique considéré. Comme nous nous bornons ici à une particule libre, nous prenons pour exemple une onde plane monochromatique. Les constantes de mouvement sont alors les trois composantes de la quantité de mouvement $\vec{p}$, à laquelle correspondent deux solutions avec $cp = \pm E\left(E = c\sqrt{p^2 + m^2}\right)$:

$$\psi^{(\pm)}(\vec{p}; \vec{r}, t) = u^{(\pm)}(\vec{p})\, e^{i(\vec{p}.\vec{r} \mp Et)},$$

où $u^{(\pm)}(\vec{p})$ satisfont aux équations

$$(\vec{p}.\vec{\gamma} \pm E\gamma_{4})\, u^{(\pm)}\ (\vec{p}) = i\varkappa\, u^{(\pm)}(\vec{p}),$$
$$(\vec{p}.\vec{\gamma}^{T} \pm E\gamma_{4}^{T})\, \overline{u^{(\pm)}}^{T}(\vec{p}) = -i\varkappa\, \overline{u^{(\pm)}}^{T}(\vec{p}).$$

D'après les propriétés des matrices Γ énumérées dans (2), il est facile de

démontrer que

$$(3)\qquad \begin{cases} \Gamma_P\, u^{(\pm)}(\vec{p}) \approx u^{(\pm)}(-\vec{p}), \\ \Gamma_T\, \overline{u^{(\pm)}}^{T}(\vec{p}) \approx u^{(\pm)}(-\vec{p}), \\ \Gamma_C\, \overline{u^{(\pm)}}^{T}(\vec{p}) \approx u^{(\mp)}(-\vec{p}), \end{cases}$$

Ici $\approx$ désigne égalité aux constantes de normalisation près. D'après (3), on peut établir les règles nécessaires à l'identification des solutions (1) en cas d'onde plane monochromatique : (i) P engendre un retournement de $\vec{p}$ sans changement d'état d'énergie; (ii) T, semblable à P; et (iii) C engendre à la fois retournement de $\vec{p}$ et changement de signe d'énergie. Nous avons donc

$$(4)\qquad \begin{cases} \Gamma_I\ \psi^{(+)}(\vec{p};\vec{r},t) \approx \Gamma_{PT}\ \overline{\psi^{(+)}}^{T}(\vec{p};-\vec{r},-t) \approx \psi^{(+)}(\vec{p};\vec{r},t), \\ \Gamma_P\ \psi^{(+)}(\vec{p};-\vec{r},t) \approx \Gamma_T\ \overline{\psi^{(+)}}^{T}(\vec{p};\vec{r},-t) \approx \psi^{(+)}(-\vec{p};\vec{r},t), \\ \Gamma_C\ \overline{\psi^{(+)}}^{T}(\vec{p};\vec{r},t) \approx \Gamma_{CPT}\ \psi^{(+)}(\vec{p};-\vec{r},-t) \approx \psi^{(-)}(-\vec{p};\vec{r},t), \\ \Gamma_{CP}\overline{\psi^{(+)}}^{T}(\vec{p};-\vec{r},t) \approx \Gamma_{CT}\ \psi^{(+)}(\vec{p};\vec{r},-t) \approx \psi^{(-)}(\vec{p};\vec{r},t), \end{cases}$$

Parmi les huit solutions engendrées par le groupe G, quatre seulement sont indépendantes et représentent les états $(E,\vec{p})$, $(E,-\vec{p})$, $(-E,\vec{p})$ et $(-E,-\vec{p})$. Les solutions engendrées à partir de $\psi^{(-)}(\vec{p};\vec{r},t)$ par le groupe G sont évidemment les mêmes que celles engendrées de $\psi^{(+)}(\vec{p};\vec{r},t)$.

4. Selon (4), la combinaison linéaire

$$\Phi(\vec{p};\vec{r},t) = a^{(+)}(\vec{p})\,\psi^{(+)}(\vec{p};\vec{r},t) + a^{(-)}(\vec{p})\,\psi^{(-)}(\vec{p};\vec{r},t) + a^{(+)}(-\vec{p})\,\psi^{(+)}(-\vec{p};\vec{r},t) + a^{(-)}(-\vec{p})\,\psi^{(-)}(-\vec{p};\vec{r},t),$$

est une solution qui, aux coefficients $a^{(\pm)}$ près, est invariante sous l'opération du groupe G. La solution, qui est invariante à la fois par rapport au groupe G et au groupe L, est

$$(5)\qquad \iiint_L d^3\vec{p}\,\Psi(\vec{p};\vec{r},t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}\left[a^{(+)}(\vec{p})\,\psi^{(+)}(\vec{p};\vec{r},t) + a^{(-)}(\vec{p})\,\psi^{(-)}(\vec{p};\vec{r},t)\right].$$

Ne comprenant pas P, L n'engendre pas de changement simultané du signe des trois composantes de $\vec{p}$. La somme $\iiint_L$ dans le membre gauche de (5) ne comprend donc pas les cas où toutes les composantes de $\vec{p}$ changent de signe simultanément. Mais dans le membre droit, les limites d'intégration s'étendent sur toutes les valeurs de p_1, p_2, p_3; ce qui est dû à l'opération combinée de L et P. Nous exprimons ainsi, avec (5), le procédé usuel du développement de Fourier selon la conception du groupe.

5. En présence d'un champ extérieur, $A_\lambda(\vec{r},t)$, les propriétés fonctionnelles

des $A_\lambda(\vec{r}, t)$ vis-à-vis de $\vec{r}$ et t limitent souvent l'applicabilité des opérateurs P et T et surtout celle de L. Dans le cas d'un champ central électrostatique par exemple, L est réduit au groupe rotation de l'espace autour du centre de la force et P n'est applicable que lorsque ce centre de force coïncide avec l'origine des coordonnées spatiales.

THERMOCINÉTIQUE. — *L'intégration de l'équation de la chaleur quand les propriétés physiques dépendent de la température, intensément. Application à la diffusion.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La théorie de la chaleur contient des solutions fort élégantes lorsque conductivité et chaleur spécifique volumique sont constantes. Aujourd'hui que les matériaux travaillent dans de très grands intervalles de température, et surtout dans le cas des gaz dont il faut connaître les propriétés à des températures autrefois impensables, une théorie plus compréhensive est devenue inévitable.

En régime permanent, la complication n'est pas grave. Si la variation thermique de la conductivité est linéaire, dans le cas du problème du mur on calcule le flux de chaleur par la formule habituelle, en donnant à la conductivité la valeur qu'elle possède pour la température moyenne du mur.

Il en va tout autrement dans le cas du régime variable, et c'est en régime variable que se posent les problèmes modernes. Dans un article du *Volume Jubilaire de Marcel Brillouin* (1935) nous avions amorcé, par des procédés fondés sur un emploi encore rudimentaire des séries divergentes, le calcul du refroidissement d'une masse gazeuse à haute température, par une paroi froide, en ne tenant compte que de la variation thermique de la conductivité. Il avait semblé résulter des calculs qu'on pourrait utiliser la formule classique en prenant pour conductivité celle qui correspondait à la moyenne géométrique des températures absolues. C'est ce calcul (nous le généraliserons ensuite) que nous reprenons ici sur des bases plus complètes et plus précises.

Soient T_0 la température absolue de la paroi et T_1 celle du gaz, dans sa masse, loin de la paroi. Vu la brièveté du phémonène, nous pouvons considérer T_0 et T_1 comme invariables dans le temps. Nous négligerons d'abord la variation thermique de la chaleur spécifique c, nous prendrons la masse spécifique ρ en raison inverse de la température absolue, et la conductivité thermique λ, proportionnelle à la racine carrée de cette température. L'équation de la chaleur s'écrit alors $(T^{1/2}T_x)_x = aT^{-1}T_t$, la constante a ayant la valeur $c\rho_1 T_1^{3/2}\lambda_1^{-1}$.

Le problème se plie à la stylisation $T^{3/2}=\theta$, $x/\sqrt{t} = u$, θ étant une fonction de u

donnée par l'équation simplement différentielle mais non linéaire

$$\theta\theta_{uu} + \frac{a}{2} u \theta_t = 0\,;$$

la solution cherchée est définie par les conditions $\theta = T_0^{3/2}$ pour $u = 0$ et $\theta = T_1^{3/2}$ pour $u = \infty$. Normalisons enfin en posant $\theta = T_1^{3/2}\psi$, $u = 2\sqrt{\lambda_1/c\rho_1}\,v$ $\alpha = (T_0/T_1)^{3/2}$. La fonction ψ est finalement donnée par l'équation $\psi\psi_{vv} + 2v\psi_v = 0$, avec les conditions $\psi = \alpha$ pour $v = 0$ et $\psi = 1$ pour $v = \infty$.

Au voisinage de l'origine la solution serait une série entière $\alpha + \sum_1^\infty m_i v^i$, formée, en fonction de α et de m_1, par simple substitution dans l'équation en ψ. La deuxième condition s'exprimerait en calculant la valeur, pour $v = \infty$, de la série en v, qui est depuis longtemps divergente.

Ce qu'on doit évaluer, c'est la quantité de chaleur Q qui a pénétré, de l'origine des temps au temps t, dans la paroi froide, venant des gaz chauds. La densité de flux de chaleur φ est donnée par les expressions

$$\varphi = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} = \lambda_1 \sqrt{\frac{T_0}{T_1}} \left(\frac{dT}{du}\,\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{3}{2}\,\frac{\lambda_1}{\sqrt{T_1}}\,T_1^{\frac{3}{2}} \left(\frac{d\psi}{dv}\right)_{v=0} \frac{1}{2\sqrt{\dfrac{\lambda_1}{c\rho_1}}}\,\frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{1}{3}\,T_1\sqrt{\lambda_1 c\rho_1}\,\frac{m_1}{\sqrt{t}},$$

et, S étant la surface de la paroi, la chaleur Q est donnée par l'intégration

$$Q = S\int_0^t \varphi\, dt = \frac{2}{3}\,T_1 S\sqrt{\lambda_1 c\rho_1}\,m_1\sqrt{t}.$$

Le gradient de température n'est important que dans la région proche de la paroi, de température T_0 ; la réserve de chaleur est en pleine masse de gaz, presque toute à la température T_1. Il est donc indiqué d'expliciter la masse spécifique ρ_1 à la température T_1 et la conductivité à une température τ intermédiaire entre T_0 et T_1, ce qui conduit à écrire la formule précédente sous la forme classique, en explicitant une quantité entre crochets qui doit valoir 1, ce qui permet de calculer τ :

$$Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(T_1 - T_0) S\sqrt{\lambda_\tau c\rho_1}\,\sqrt{t}\left[\frac{\sqrt{\pi}}{3}\,\frac{m_1}{1-\alpha^{\frac{2}{3}}}\left(\frac{T_1}{\tau}\right)^{\frac{1}{4}}\right].$$

Reste à évaluer m_1 en fonction de α. Ce problème, extrêmement difficile, se résout assez simplement par nos considérations sur les séries divergentes ([1]). Au sens indiqué dans ce travail, une fonction définie par une série entière complète (la convergence n'importe pas), dont la suite des coefficients est tout entière *cohérente*, est nulle à l'infini. La série en v définissant ψ doit valoir 1 pour $v = \infty$, mais elle n'est pas cohérente jusqu'au coefficient m_0, puisque la valeur à l'ori-

gine, α, est imposée *a priori*. La série cohérente $\sum_0^\infty m_i v^i$ vaut zéro à l'infini, donc la série tronquée $\sum_1^\infty m_i v^i$ y vaut $-m_0$; par suite la série $\alpha + \sum_1^\infty m_i v^i$, qui vaut 1 à l'infini, peut s'exprimer alors aussi par la quantité $(\alpha - m_0)$. Donc $m_0 = \alpha - 1$. Il n'y a plus qu'à relier m_0 à m_1 pour avoir relié m_1 à α.

m_0 s'obtient par l'extrapolation à $i = 0$ de la suite m_i cohérente de 1 à l'infini. Cette extrapolation, graphique, serait extrêmement risquée, d'autant plus que pour les premières valeurs de i, l'allure de m_i est assez complexe. Mais on remarque que pour les valeurs négatives de i, m_i est nul, car ces m_i seraient les coefficients d'un développement asymptotique de ψ en v^{-j}, et un tel développement est identiquement nul, l'allure de ψ, à l'infini, étant du type $\exp(-v^2)$. L'extrapolation est donc ramenée à l'interpolation, pour $i = 0$, de la fonction $m(i)$ dont on a les valeurs de part et d'autre. Le calcul détaillé sera donné ailleurs. Il résulte des nombres obtenus qu'on peut calculer le flux de chaleur pénétrant dans la paroi froide par la formule classique, en prenant la masse spécifique à la température absolue du gaz en pleine masse, et la conductivité thermique (d'autant mieux que la température de la paroi froide sera plus éloignée de celle du gaz), à une température absolue qui sera les 7/10[e] de celle-là.

Le calcul est applicable à l'étude de la diffusion, lorsque la diffusivité dépend fortement de la concentration.

Dans le cas plus général où les propriétés thermiques donnent à l'équation de la chaleur la forme $(AT^\alpha T_x)_x = BT^{-\beta} T_t$, avec la même variable u, on trouve, la posant $T^{1+\alpha} = \theta$, l'équation différentielle $\theta^{(\alpha+\beta)/(\alpha+1)}\theta_{uu} + Cu\theta_u = 0$, qui se résout par une méthode analogue, dont l'essentiel est l'usage de la propriété des séries divergentes que nous avons signalée.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n[os] 207, 238 et 282.

ÉLECTRICITÉ. — *Nouveaux résultats expérimentaux concernant la conductibilité des couches très minces de nickel.* Note de MM. **Antoine Colombani** et **Guy Goureaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons présenté récemment un ensemble de résultats expérimentaux portant sur la résistivité électrique et les propriétés magnétiques des couches minces de nickel en fonction de divers paramètres (1), (2), (3). Nous avons indiqué en particulier comment, après un recuit prolongé à 420°C, varie la résistivité des couches en fonction de la température pour des épaisseurs supérieures à 35 Å.

En utilisant les mêmes conditions expérimentales, nous avons continué cette exploration vers les très faibles épaisseurs en caractérisant celles-ci par la valeur de leur résistance superficielle R_s (au-dessus de $R_s = 1000\,\Omega$ environ, on pénètre dans une zone d'épaisseurs inférieures à 20 Å).

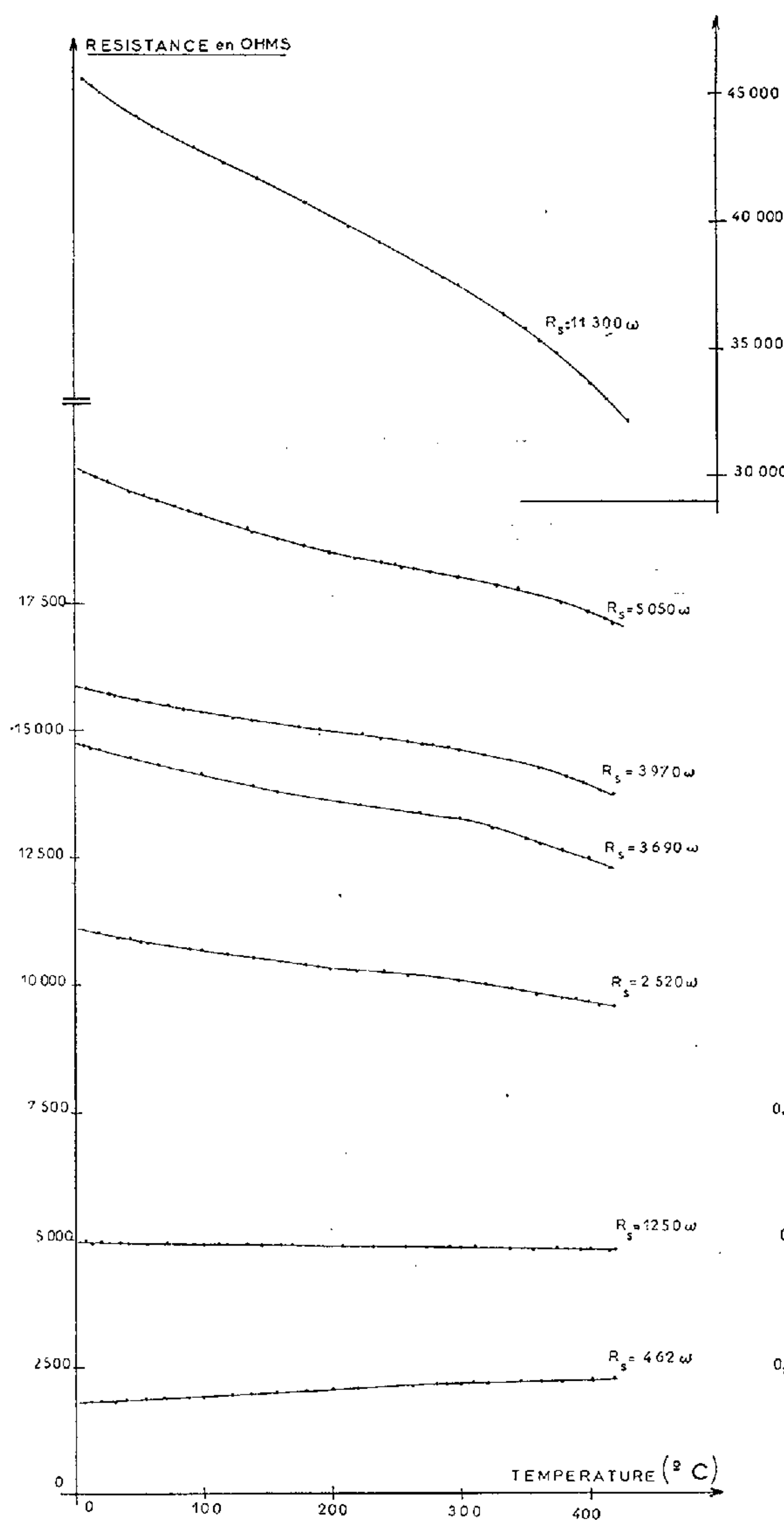


Fig. 1.

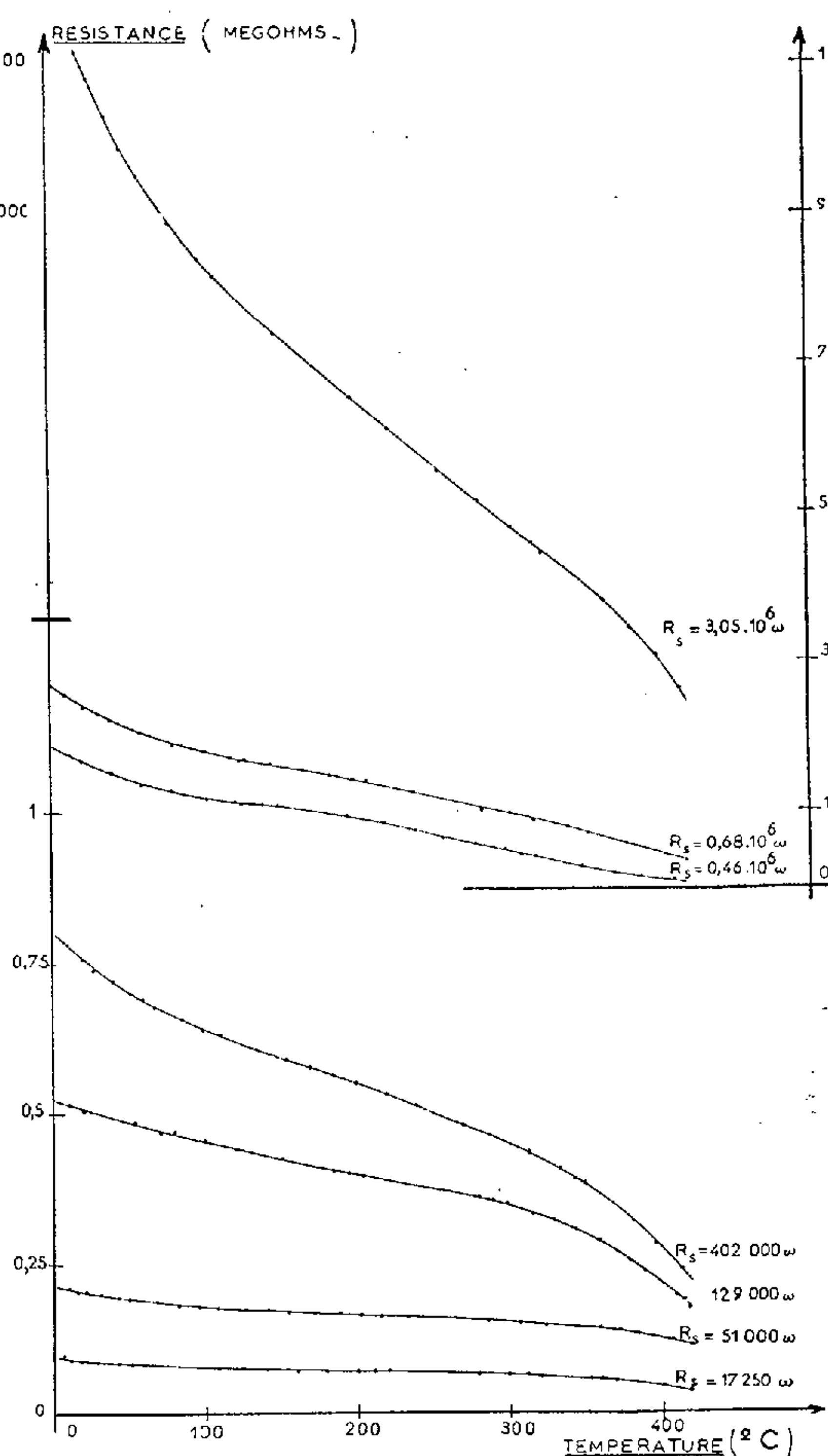


Fig. 2.

Les courbes obtenues (*fig.* 1 et 2) présentent toutes un coefficient de température α négatif ainsi qu'un point d'inflexion (mesures réalisées dans un vide de l'ordre de 10^{-6} mm Hg).

La figure 3 représente pour chaque épaisseur la variation de α en fonction de la température. On constate que l'anomalie ferromagnétique ne se manifeste

plus dans la région des coefficients de température négatifs, mais les diverses courbes obtenues présentent toutes un maximum qui se déplace vers les basses températures quand croît la résistance superficielle.

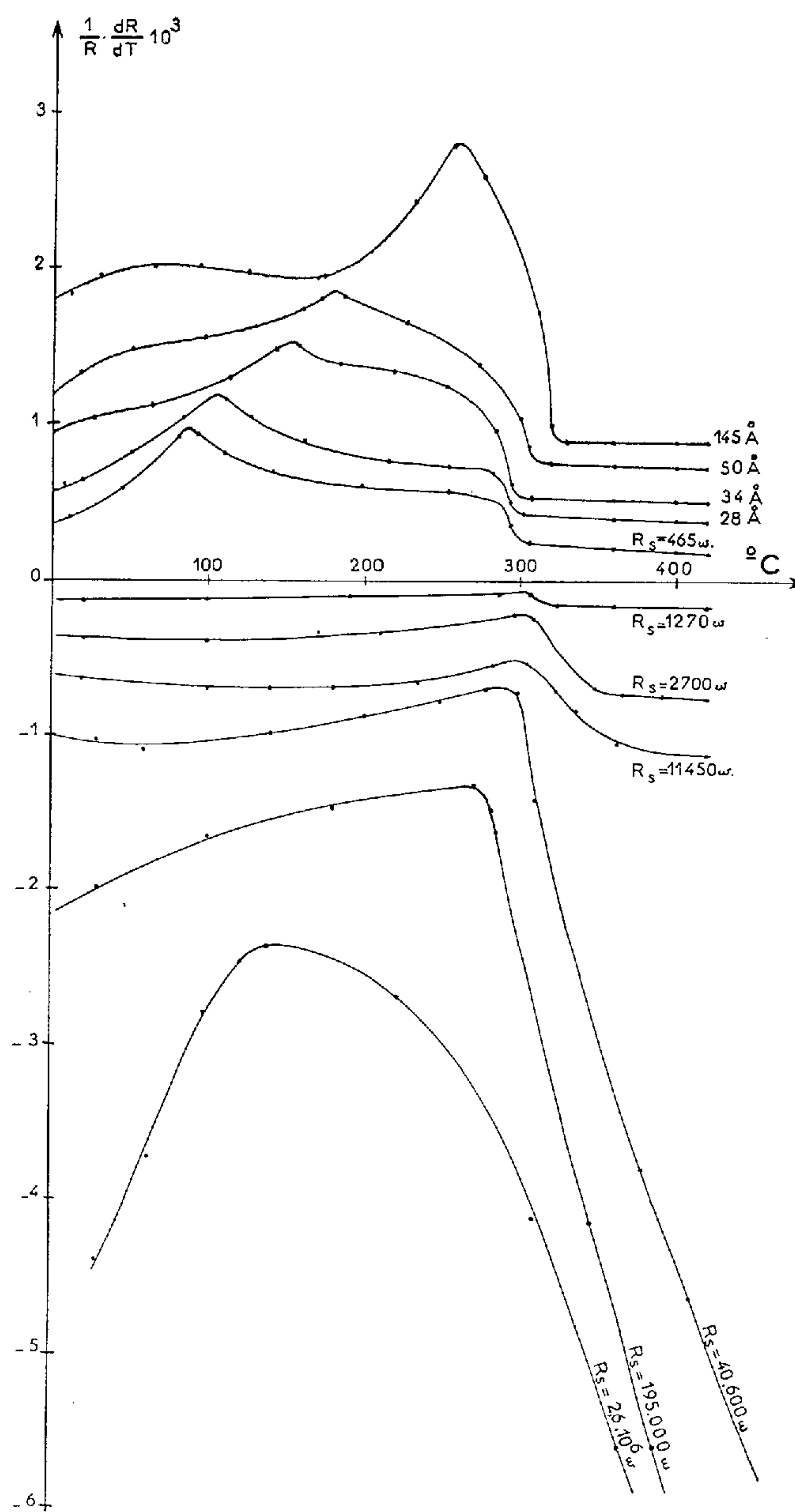


Fig. 3.

La figure 4 indique les variations de α pris à o° C pour une gamme étendue d'épaisseurs.

Si l'on admet pour le nickel usuel une simple distribution de Fermi-

Dirac des électrons, on trouve pour le libre parcours moyen défini par $l_\infty = h^2(3\pi^2)^{1/3}/(N^{2/3}\rho_\infty^2)$ (avec 0,6 électron par atome) la conductibilité n'étant due qu'aux électrons $4s$, la valeur $l_\infty = 130$ Å.

La résistivité des dépôts vaut 1,3 fois celle du nickel usuel aux fortes épaisseurs. En première approximation, on peut admettre par conséquent que le libre parcours moyen de nos couches est légèrement inférieur à cette valeur.

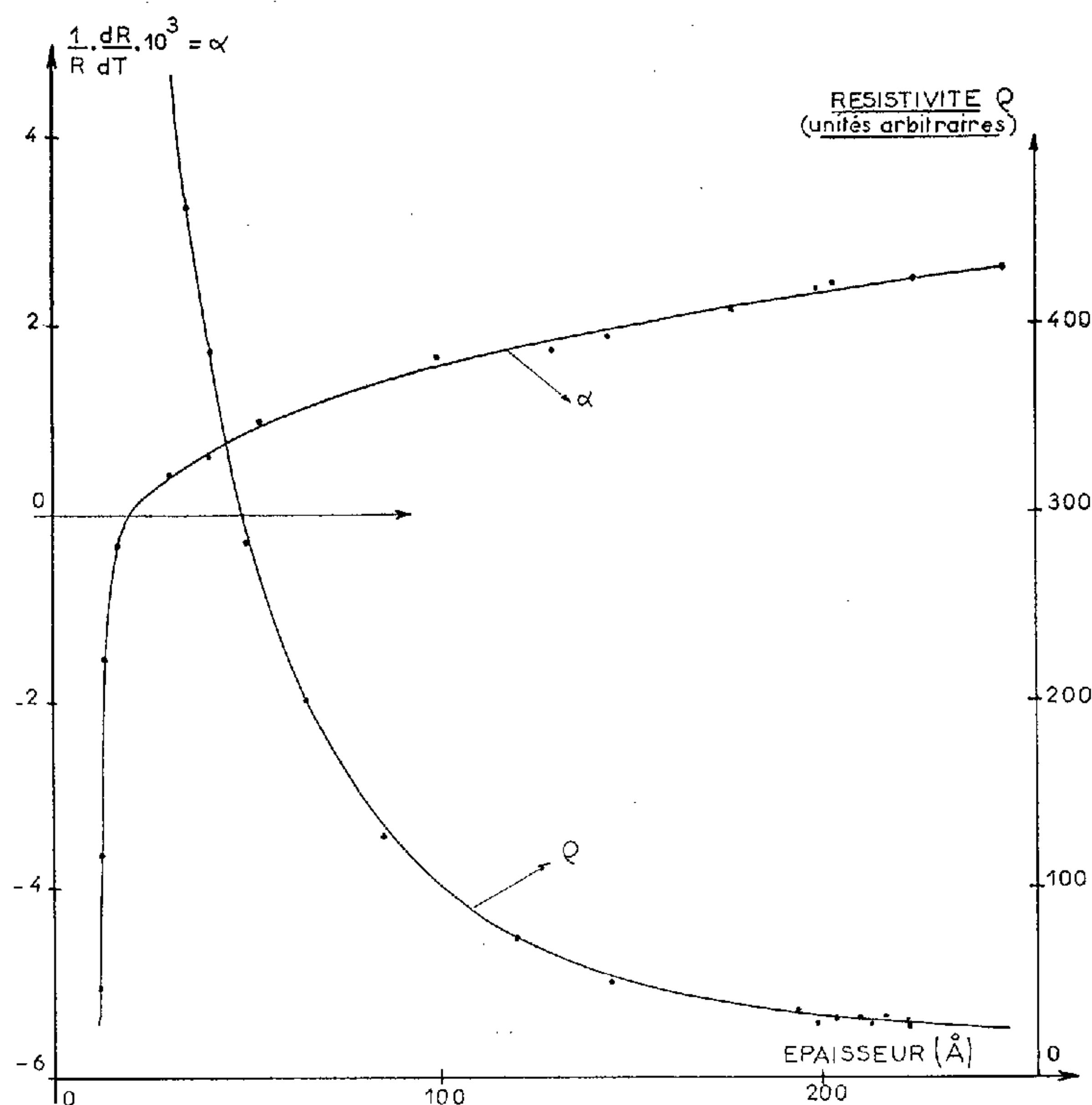


Fig. 4.

Effectivement, c'est au-dessous de 130 Å que la résistivité des dépôts augmente rapidement quand l'épaisseur diminue (*fig.* 4).

Signalons enfin que nos premiers résultats expérimentaux portant sur l'effet Hall des *couches très minces* à coefficient de température négatif indiquent que cet effet est totalement positif ou bien présente un phénomène d'inversion dans un champ d'autant plus faible que l'épaisseur est minime.

(1) G. Goureaux et A. Colombani, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 740.
(2) A. Colombani et G. Goureaux, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1979.
(3) G. Goureaux, P. Huet et A. Colombani, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 189.

MAGNÉTISME. — *Amplificateurs paramétriques et annihilation de l'hystérésis ferromagnétique par polarisation orthogonale.* Note (*) de MM. **Yves Angel** et **Georges Albert Boutry**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Il est possible de commander la valeur d'une inductance à noyau ferromagnétique en polarisant ce noyau orthogonalement aux lignes de force du flux magnétique de l'inductance. Pour une polarisation suffisamment intense, l'hystérésis disparaît et la relation entre le champ et l'induction tend à devenir linéaire. L'effet a été appliqué à la réalisation d'un amplificateur paramétrique.

1. On a réalisé dans les conditions suivantes, un amplificateur paramétrique de type « inductif », c'est-à-dire dans lequel une inductance variable à une fréquence f_p assure le transfert d'énergie entre une source d'énergie et un circuit dit « de signal ». La fréquence f_p était de 2,2 Mc/s.

a. Circuit de signal à simple résonance :

— Résonance du circuit de signal : $1/2\, f_p$;

— Régime de l'auto-oscillation du circuit de signal obtenu pour des puissances comprises entre 0,1 et 2 W à la fréquence f_p;

— Puissance de l'auto-oscillation : environ 1/40 de la puissance à la fréquence f_p;

— Gain en régime d'amplification : 20 dB.

b. Circuit de signal à double résonance :

— Fréquences de résonance du circuit de signal :

$$f_1 = 0,8 \text{ Mc/s}, \qquad f_2 = 1,4 \text{Mc/s} \qquad (f_1 + f_2 = f_p);$$

— Régime d'auto-oscillation du circuit de signal aux fréquences f_1 et f_2 obtenu pour des puissances à la fréquence f_p allant de 0,5 à 2 W;

— Gain en régime d'amplification : 12 à 26 dB selon les cas, tant pour l'amplification directe que pour le changement de fréquence.

2. Les variations de l'inductance à la fréquence f_p sont obtenues par variation de la saturation d'un noyau magnétique. Nous avons d'abord tenté de superposer au champ que l'inductance crée dans son noyau ferromagnétique, un champ de direction et de sens constants, variable à la fréquence f_p et de mêmes lignes de force que le champ précédent. Ayant abouti à un échec à cause de l'hystérésis qui amortit aussi bien le circuit de signal que le circuit comprenant la source d'énergie, nous avons songé à appliquer le champ de sens constant destiné à commander la perméabilité du noyau orthogonalement aux lignes de forces du champ de la bobine à commander. Cette méthode a réussi car l'expérience a montré que, dans la direction perpendiculaire à un champ de polarisation suffisamment intense, *les effets d'hystérésis disparaissent alors que la perméabilité reste importante et dépend notablement de l'amplitude de ce champ.*

3. Les substances ferromagnétiques étudiées sont des ferrites mixtes (Ni, Zn), sous forme d'échantillons tubulaires de révolution. Ces échantillons ont été revêtus :

— d'enroulements solénoïdaux permettant de créer des champs parallèles à l'axe et de mesurer des inductions dans cette même direction. Ces grandeurs seront notées H_L, B_L.

— d'enroulements toroïdaux permettant de créer des champs et de mesurer des inductions dont les lignes de force sont de révolution autour de l'axe de l'échantillon. Ces champs et inductions seront notés H_T, B_T.

On fait régner au sein de l'échantillon un champ H_L uniforme et constant et l'on trace les cycles d'hystérésis de B_T en fonction de H_T.

Constatations faites :

a. La présence de H_L modifie la relation entre B_T et H_T d'une manière indépendante du signe de H_L. La notion de cycle limite subsiste ; la disposition classique des petits cycles à l'intérieur des grands est conservée, mais :

b. lorsque H_L croît depuis zéro jusqu'à une valeur H_0 :

— l'induction B_T rémanente décroît jusqu'à zéro ;

— le champ H_T coercitif décroît jusqu'à zéro ;

— l'aire du cycle d'hystérésis décroît jusqu'à devenir inappréciable.

c. Lorsque H_L croît au-dessus de H_0, la caractéristique $B_T(H_T)$ qui ne comporte plus de cycle, tend à devenir de plus en plus linéaire en même temps que sa pente décroît.

TABLEAU I.

Ferrite mixte Ni, Zn.

H_L (Oe)	0.	50.	100.	150.	200.	300.
B_T rémanente (G)	1550	1250	450	150	80	40
H_T coercitif (Oe)	6,9	5,8	3,9	2,7	2,0	1,5
Aire du cycle (unité arbitraire)	1	0,83	0,42	0,19	0,09	0,03
μ_T (de + 30 à — 30 Oe)	80	73	57	40	28	17
μ_T (initiale)	45	50	45	25	?	?

TABLEAU II.

Ferrite mixte Ni, Zn.

H_L (Oe)	0.	50.	100.	150.	200.	300.
B_T rémanente (G)	2700	2100	650		inappréciables	
H_T coercitif (Oe)	1,4	1,3	0,9		pour	
Aire du cycle (unité arbitraire)	1	0,77	0,28		$H_L > 135$ Oe	
μ_T (de + 30 à — 30 Oe)	136	128	103	70	47	21,7
μ_T (initiale)	560	550	305	110	55	23

Deux exemples de résultats sont consignés dans les tableaux I et II. Les valeurs de l'induction rémanente, du champ coercitif, de l'aire du cycle et de la perméabilité moyenne se réfèrent à une amplitude d'oscillation de H_T de

30 Oe pour laquelle le cycle limite est pratiquement atteint. La perméabilité initiale est déduite de la pente de la corde de très petits cycles.

4. Des données numériques complètes ne sont pas encore disponibles, mais on peut déjà affirmer que les phénomènes se conservent qualitativement tels qu'ils viennent d'être présentés dans toute la gamme des fréquences d'utilisation normale des matériaux utilisés dans le cas classique $H_L = 0$.

De plus, il semble bien que les propriétés indiquées au paragraphe 3 appartiennent également au fer, mais, dans le cas des métaux massifs, les courants de Foucault nous ont empêchés de faire de bonnes mesures.

5. Le phénomène décrit ci-dessus a déjà été aperçu à plusieurs reprises par différents auteurs (1) à (14). L'étude la plus complète paraît être celle de Beck et Kelly (11). Toutefois, ces auteurs ne mentionnent pas le fait remarquable que le cycle d'hystérésis disparaît alors que la pente de la caractéristique $B_T(H_T)$ est encore importante c'est-à-dire que l'échantillon conserve encore la propriété essentielle d'une substance ferromagnétique.

Comme eux, nous avons constaté que si l'on fait varier H_T à la fréquence f on constate qu'en présence du champ constant H_L, une force électromotrice de fréquence $2f$ est induite dans un enroulement solénoïdal, ce qui montre une réaction du second ordre du champ transversal sur l'induction longitudinale. L'hystérésis accompagnant ce phénomène pour les faibles valeurs de H_L disparaît pour les fortes valeurs du même paramètre, ce qui n'a pas non plus été mentionné par les auteurs déjà cités.

6. Les phénomènes constatés paraissent compatibles avec les théories actuelles du ferromagnétisme. Un examen plus approfondi de cette question fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) J. R. Ashworth, *Phil. Mag.*, 27, 1914, p. 337.
(2) W. R. Wright, *Phys. Rev.*, 11, 1918, p. 161.
(3) Y. Niwa, Y. Asani, *Dept. of Comm. Tokyo, Tech.*, Report n° 124, 1923.
(4) Spooner, *J. A. I. E. E.*, 42, janv. 1923 p. 42.
(5) Spooner, *Phys. Rev.*, 25, avril 1925, p. 527.
(6) Hanna, *J. A. I. E. E.*, 46, février 1927, p. 128.
(7) J. S. Webb., *P. I. R. E.*, 26, avril 1938, p. 433.
(8) G. Gorelik, *Comptes rendus U. R. S. S.*, 43, 1944, p. 196.
(9) L. Berstein, *Comptes rendus U. R. S. S.*, 43, 1944, p. 380.
(10) G. Gorelik, X. Goronina, I. Joukova, *Comptes rendus U. R. S. S.*, 44, 1944, p. 235.
(11) F. J. Beck, J. M. Kelly, *J. Appl. Physics*, 19, juin 1948, p. 551.
(12) J. M. Kelly, *Phys. Rev.*, 103, juill. 1956, p. 499.
(13) C. P. Bean, W. H. Meiklejohn, *Bull. Ann. Ph. Soc.*, 1, 3, 1956, p. 148.
(14) T. D. Rossing, S. M. Rubens, *J. Appl. Phys.*, 29, août 1958, p. 1245.

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la loi d'aimantation de l'ion* Yb^{+++} *dans le gallate type grenat.* Note (*) de MM. **Yves Ayant** et **Jean Thomas**, transmise par M. Louis Néel.

On calcule l'aimantation à basse température de l'ytterbium dans un champ électrique de symétrie cubique par des moyens élémentaires une fois connu l'opérateur $H^4_{7/2} = J^4_x + J^4_y + J^4_z - 3/(2J+1)\,\mathrm{Tr}\,J^4_z$. L'accord avec l'expérience est bon.

L'hamiltonien d'un ion Yb^{+++} plongé dans un champ de symétrie cubique $V = V_0 + v_4[x^4 + y^4 + z^4 - (3/5)r^4]$ et dans un champ magnétique parallèle à l'axe quaternaire peut s'écrire sous la forme

$$\mathcal{H} = A\left(J^4_x + J^4_y + J^4_z - \frac{3}{2J+1}\,\mathrm{Tr}\,J^4_z\right) + g\mu_B H J_z$$

soit

$$\mathcal{H} = A\begin{vmatrix} 7 & \cdots & \cdots & \cdots & \sqrt{35} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & -13 & \cdots & \cdots & \cdots & 5\sqrt{3} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & -3 & \cdots & \cdots & \cdots & 5\sqrt{3} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & 9 & \cdots & \cdots & \cdots & \sqrt{35} \\ \sqrt{35} & \cdots & \cdots & \cdots & 9 & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & 5\sqrt{3} & \cdots & \cdots & \cdots & -3 & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & 5\sqrt{3} & \cdots & \cdots & \cdots & -13 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \sqrt{35} & \cdots & \cdots & \cdots & 7 \end{vmatrix} + g\mu_B H J_z.$$

La sécularisation de cet hamiltonien se fait exactement et l'on obtient les niveaux $w_i (i = 1, \ldots, 8)$:

$$w_{1,2} = \frac{1}{2}\left[\ 16A \pm 3g\mu_B H + \sqrt{144A^2 \mp 18Ag\mu_B H + 16g^2\mu_B^2 H^2}\right],$$

$$w_{3,4} = \frac{1}{2}\left[\ 16A \pm 3g\mu_B H - \sqrt{144A^2 \mp 18Ag\mu_B H + 16g^2\mu_B^2 H^2}\right],$$

$$w_{5,6} = \frac{1}{2}\left[-16A \pm g\mu_B H + 4\sqrt{25A^2 \mp 5Ag\mu_B H + g^2\mu_B^2 H^2}\right],$$

$$w_{7,8} = \frac{1}{2}\left[-16A \pm g\mu_B H - 4\sqrt{25A^2 \mp 5Ag\mu_B H + g_2\mu_B H^2}\right],$$

avec les notations classiques.

Le diagramme niveaux-champ se compose de quatre hyperboles (*fig.* 1).

Pour les basses températures, seuls les deux niveaux inférieurs sont peuplés,

et pour les champs pas trop élevés on peut faire un développement limité :

$$w_{7,8} = -18A \pm \frac{3}{2} g\mu_B^2 H - \frac{3}{20} \frac{g^2\mu_B^2 H^2}{A},$$

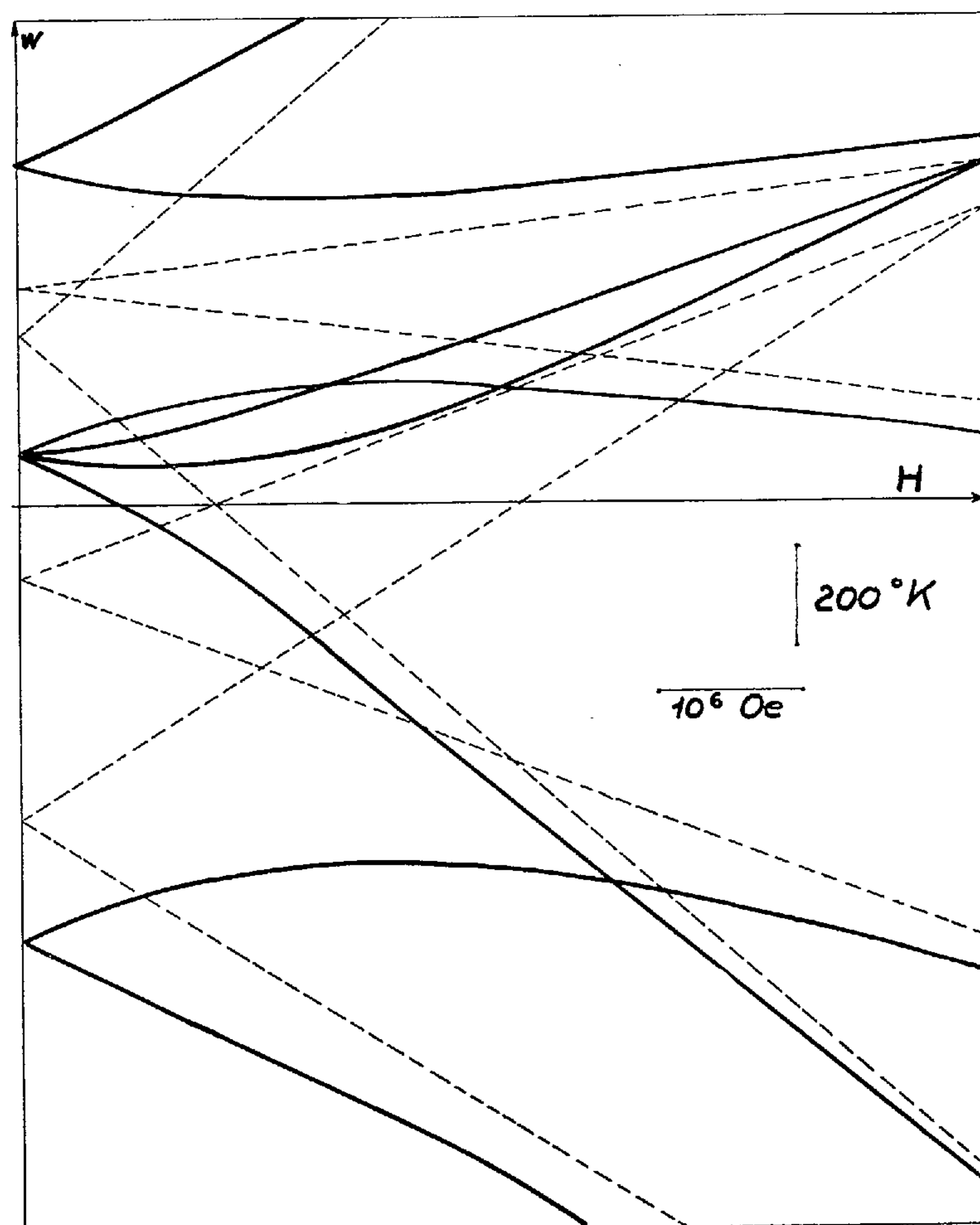


Fig. 1. — L'échelle a été déterminée d'après un résultat non encore publié sur la valeur de la constante A. Les asymptotes des hyperboles ont été tracées en tireté.

d'où

$$Z = 2 \exp\left[\frac{1}{kT}\left(18A + \frac{3}{20} \frac{g^2\mu_B H^2}{A}\right)\right] \mathrm{ch}\left[\frac{3}{2} \frac{g\mu_B}{k} \frac{H}{T}\right],$$

et

$$\sigma = \frac{3}{2} N g\mu_B \left[\mathrm{th} \frac{3}{2} \frac{g\mu_B^2}{k} \frac{H}{T} + \frac{g\mu_B^2 H}{5A}\right]$$

$$= 9,5.10^3 \left[\mathrm{th}\left(1.14.10^{-5} \frac{H}{T}\right) + \frac{g\mu_B H}{5A}\right] \quad \text{u.é.m.C.G.S.}$$

Pour les basses températures Pauthenet (¹) a trouvé expérimentalement

pour le gallate (type grenat), où les proches voisins de l'ion Yb forment un cube très légèrement déformé, une loi en H/T, ce qui permet de considérer le

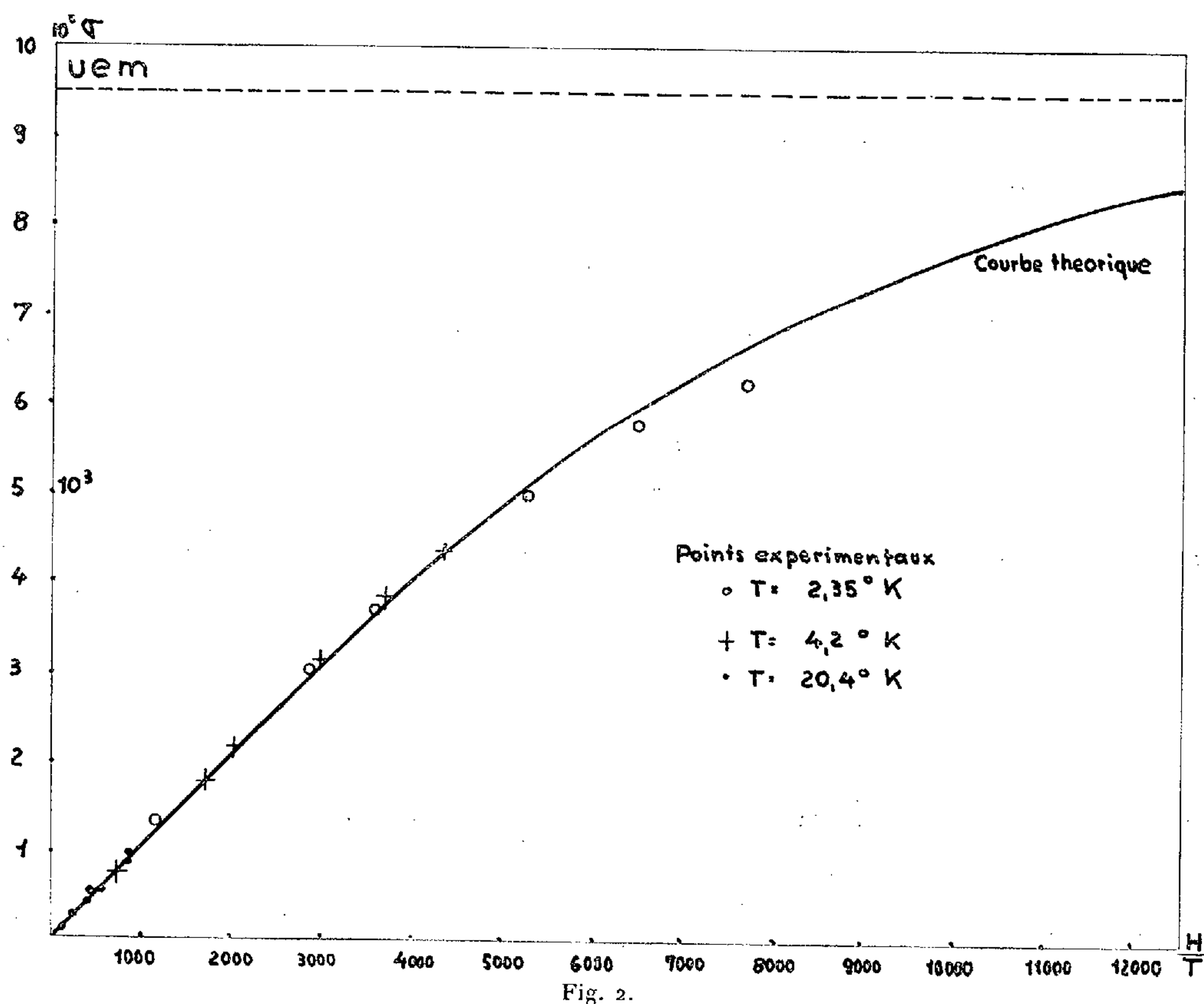


Fig. 2.

paramagnétisme constant comme négligeable. On a tracé ci-dessous la courbe théorique obtenue ci-dessus, et la courbe expérimentale de Pauthenet (*fig.* 2).

(*) Séance du 12 janvier 1959.
([1]) Communication personnelle.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

FERROMAGNÉTISME. — *Théorie du modèle d'Ising à réseau imparfait.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude expérimentale de l'influence des imperfections de réseau sur les propriétés thermodynamiques des corps ferromagnétiques. Nous montrons ici que l'étude théorique peut être abordée à l'aide du modèle d'Ising. L'introduction des méthodes du

Calcul des probabilités permet de donner à la théorie une forme relativement simple et rigoureuse lorsque la concentration des imperfections est faible.

1. Nous traiterons ici le cas du modèle d'Ising à réseau plan carré. Le réseau « parfait » correspondant serait formé de N spins $\sigma_i (i = 1, 2, \ldots, N)$, disposés aux sommets des carrés, chacun d'entre eux couplé à ses quatre plus proches voisins. Pour fixer les idées, supposons que l'imperfection du réseau consiste en l'absence de cN spins $\sigma_p (c \ll 1)$. L'hamiltonien $\mathcal{H}$ du réseau imparfait est alors

$$(1)\qquad \begin{cases} \mathcal{H} = \mathcal{E} + \mathcal{G}, \qquad \mathcal{E} = -J \sum_{i,k} \sigma_i \sigma_k, \qquad J > 0, \\ \mathcal{G} = J \sum_{p=1}^{cN} \sigma_p \sum_{j=1}^{4} \sigma_{p+j}. \end{cases}$$

$\mathcal{E}$ est l'énergie du réseau parfait de N spins; les quatre σ_{p+j} représentent les spins voisins des σ_p absents. Nous considérerons tous les σ_i comme des variables aléatoires indépendantes, chacune susceptible de prendre les valeurs ± 1 avec la même probabilité $1/2$. On trouve par des calculs simples que

$$(2)\qquad \overline{\mathcal{E}} = 0, \qquad \overline{\mathcal{E}^2} = J^2 \overline{\left(\sum_{i,k} \sigma_i \sigma_k\right)^2} = 2NJ^2,$$

en employant les conditions aux limites de Born-von Kármán. La probabilité $f(H)\,dH$ d'avoir $H < \mathcal{H} < H + dH$, proportionnelle au nombre des niveaux d'énergie correspondants, est donnée par

$$(3)\qquad f(H) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(E)\,\varphi_E(H - E)\,dE,$$

où $\psi(E)\,dE$ est la probabilité que $E < \mathcal{E} < E + dE$. Notons que $\psi(E)$ est proportionnel à la densité des niveaux d'énergie du modèle d'Ising parfait. $\varphi_E(G)\,dG$ représente la probabilité que $G < \mathcal{G} < G + dG$ sachant que $\mathcal{E} = E$.

2. Pour déterminer $\varphi_E(G)$, remarquons que lorsque $\mathcal{E} = E$, on n'a plus $\overline{\sigma_i \sigma_k} = 0$, mais $\overline{\sigma_i \sigma_k} = -E/2NJ$. On trouve aisément que lorsque $\mathcal{E} = E$, la probabilité que $\sigma_i \sigma_k = 1$ (où σ_i et σ_k sont deux spins voisins arbitrairement choisis dans le réseau) est égale à $(2NJ - E)/4NJ$. On déduit de là que pour $\mathcal{E} = E$, $\overline{(\sigma_i \sigma_k - \overline{\sigma_i \sigma_k})^2} = 1 - E^2/4N^2J^2$. Une argumentation topologique simple montre que si $c \ll 1$, ces résultats restent valables pour tous les $\sigma_p \sigma_{p+j}$ qui figurent dans (1) où ils ne sont plus arbitraires, mais groupés quatre par quatre autour des σ_p. Les $\sigma_p \sigma_{p+j}$ peuvent ainsi être considérés comme statistiquement indépendants; l'application du théorème de Gauss donne alors

$(cN \gg 1)$

$$\varphi_E(G) = \lambda(E)\, e^{-\frac{(G-\overline{G}_E)^2}{2m_E^2}}, \qquad -4cNJ < G < 4cNJ,$$
$$\overline{G}_E = -2cE, \qquad m_E^2 = 4cNJ^2\left(1 - \frac{E^2}{4N^2J^2}\right),$$

$\lambda(E)$ étant un facteur de normalisation.

3. La fonction de partition $Q(T)$ du réseau imparfait à la température T est donnée à une constante multiplicative près par

$$Q(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(H)\, e^{-\frac{H}{kT}}\, dH = \int_{-\infty}^{+\infty} dH \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, \psi(E)\, \varphi_E(H-E)\, e^{-\frac{H}{kT}}.$$

Effectuant les calculs, on trouve finalement

$$Q(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, \lambda(E)\, \psi(E)\, e^{-\frac{E+\overline{G}_E}{kT}}\, e^{\frac{m_E^2}{2k^2T^2}}\, m_E \int_{m^{-1}\left[-4cNJ - \overline{G} + \frac{m^2}{kT}\right]}^{m^{-1}\left[4cNJ - \overline{G} + \frac{m^2}{kT}\right]} e^{-\frac{u}{2}}\, du.$$

Pour $N \to \infty$, les limites inférieure et supérieure de la seconde intégrale deviennent infinies. Puisque $-2NJ < E < 2NJ$, on a $4cNJ - \overline{G}_E + m_E^2/kT > 0$. On peut montrer que pour $T \geq 2J/k$, on a toujours $-4cNJ - \overline{G}_E + m_E^2/kT < 0$.

4. Nous explicitons ici $Q(T)$ pour $T \geq 2J/k$. On a alors

$$Q(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(E)\, e^{-\frac{E(1-2c)}{kT}}\, e^{2cNJ^2(kT)^{-2}\left(1 - \frac{E^2}{4N^2J^2}\right)}\, dE.$$

Il résulte d'un théorème dû à Bienaymé et Tchebicheff [1] et des égalités (2) que la probabilité d'avoir $q\sqrt{2N}J < |E| < 2NJ$ devient négligeable dès que q est suffisamment grand. Donc, pour $N \to \infty$,

$$Q(T) = e^{\frac{2cNJ^2}{k^2T^2}}\, Q_P[N,\, T(1+2c)] \qquad (T \geq 2Jk^{-1}), \tag{4}$$

$Q_P[N,\, T(1+2c)]$ étant la fonction de partition du modèle d'Ising à réseau carré parfait à la température $T(1+2c)$, fonction calculée par Onsager pour $N \to \infty$.

On déduit de (4) que le modèle d'Ising à réseau carré comportant cN sites vacants présente une transition de phase à la température T_α donnée par $\mathrm{sh}[2(1-2c)J/kT_\alpha] = 1$, soit $T_\alpha = 2{,}27(1-2c)J/k$. La chaleur spécifique C par spin du réseau à cN « vacances », soit

$$C = \frac{\partial}{\partial T} kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log Q(T)$$

présente à cette température T_α une divergence logarithmique.

5. Plus généralement, on peut exprimer de nombreux types d'imperfections de réseau à l'aide de l'hamiltonien (²).

$$\mathcal{H} = \sum_{i,k} J_{ik}\sigma_i\sigma_k, \tag{5}$$

où les J_{ik} n'ont pas tous la valeur J du réseau parfait. La théorie précédente montre alors que la température de transition T_α du réseau imparfait défini par (5) est donnée par

$$\operatorname{sh}\frac{2\bar{J}}{kT_\alpha} = 1, \qquad \bar{J} = \frac{\sum_{i,k} J_{ik}}{2N}.$$

(¹) J. HADAMARD, *Cours d'Analyse*, II, Hermann, Paris, 1930.

(²) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2313.

(*Laboratoire de Radioélectricité de la Sorbonne, Fontenay-aux-Roses*, B. P. n° 9.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Couches minces absorbantes : Sur le problème de l'épaisseur optimum, en liaison avec une classification de ces couches.* Note (*) de M. **MARCEL GOURCEAUX**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Unités employées : système mixte U. E. S.-U. E. M. ($c = 3.10^{10}$).

Rappelons d'abord que la propagation d'une onde plane uniforme de pulsation ω dans un milieu de conductibilité γ, de constante diélectrique ε et de perméabilité magnétique $\mu = 1$, conduit à définir, avec $\theta = (1/2)\operatorname{arg\,sh}(4\pi\gamma/\varepsilon\omega)$.

1° une épaisseur de pénétration :

$$d = \frac{c}{\omega\sqrt{\varepsilon}\operatorname{sh}\theta};$$

2° une longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega\sqrt{\varepsilon}\operatorname{ch}\theta};$$

3° un indice de réfraction complexe :

$$n = \nu - j\chi = \sqrt{\varepsilon}(\operatorname{ch}\theta - j\operatorname{sh}\theta).$$

Dans une précédente Note (¹) j'ai indiqué une possibilité de classification des couches minces absorbantes ; un des objectifs de la présente Note est d'utiliser cette classification afin d'obtenir une solution *complète* du problème de la détermination de l'épaisseur optima *e* correspondant au maximum d'absorption de l'énergie incidente (onde plane uniforme, avec plan parallèle à la couche).

Dans cette classification, le *premier type* de couches minces absorbantes est défini par l'ensemble de conditions suivantes, l désignant le libre parcours moyen des électrons dans le milieu à l'état massif :

$$4\pi\gamma \gg \varepsilon\omega,$$
$$e \ll d \quad \text{donc} \quad e \ll \lambda = 2\pi d,$$
$$e \gg l, \quad \text{ce qui assure à } \gamma \text{ sa valeur de l'état massif.}$$

On sait que l'épaisseur optima est alors donnée par la formule

$$(1) \qquad e = \frac{c}{2\pi\gamma}.$$

Avec des conducteurs moyens comme ceux employés dans la technique des hyperfréquences ([2]), on obtient pour e des valeurs satisfaisant bien à $e \gg l$; en revanche, avec un bon conducteur, on trouve un résultat inacceptable. Par exemple, avec $\gamma = 10^{17}$, il vient $e \simeq 5$ Å, alors que l est de l'ordre de quelques centaines d'angströms. Ceci nous conduit à reprendre le problème avec notre *deuxième type* de couches minces absorbantes, défini par les conditions

$$4\pi\gamma \gg \varepsilon\omega,$$
$$e \ll d \quad \text{donc} \quad e \ll \lambda = 2\pi d,$$

l'épaisseur e étant, cette fois, simplement supposée assez grande pour que la couche ait encore la structure métallique normale. Dans une précédente Note déjà rappelée ([1]), j'ai montré que la formule (1) est encore valable, à condition de considérer γ non plus comme constante mais comme fonction (évidemment croissante) de l'épaisseur. On est donc ramené à chercher la racine unique de l'équation en e :

$$e\gamma(e) = \frac{c}{2\pi}.$$

On trouvera le calcul de la fonction $\gamma(e)$ dans une étude fondamentale de E. H. Sondheimer ([3]). Avec γ (massif) $= 10^{17}$ et $l = 250$ Å, on obtient $e \simeq 25$ Å $= 2,5$ mμ. Pour certains métaux qui conservent leur structure usuelle, jusqu'à une épaisseur aussi faible ([4]), le résultat est physiquement acceptable. Pour d'autres, il correspond déjà à une couche mince granulaire ou lacunaire, et doit être rejeté, ce qui conduit à notre *troisième type* de couches minces absorbantes. Cette fois, la structure granulaire ou lacunaire entraîne des propriétés semi-conductrices et nous devons résoudre le problème de la recherche de l'épaisseur optima dans le cas général où l'on ne peut rien supposer *a priori* sur la comparaison des quantités $4\pi\gamma$ et $\varepsilon\omega$ (avec toujours $e \ll d$ et λ). Le calcul, mené suivant la méthode ([5]) la plus appropriée à ce type de problèmes donne la formule

$$e = \frac{2c}{\sqrt{(4\pi\gamma)^2 + (\varepsilon\omega)^2}}$$

correspondant à un pouvoir absorbant maximum

$$A = \frac{1}{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon\omega}{4\pi\gamma}\right)^2}}.$$

Dans le domaine de l'optique, en raison de la petitesse de λ, on appellera encore couches minces des lames dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs fois la valeur de λ. Avec ν grand et χ petit, on obtient le phénomène de résonance découvert par P. Cotton ([6]) donnant naissance à une série de maximums pour $e = k(\lambda/2)$ (k entier), mais le raccord de ce type supplémentaire avec notre troisième type est assuré par l'existence d'un maximum donné par la formule (2) et précédant le premier maximum de résonance. Ce maximum « isolé » pour $\nu \gg \chi$, correspond à

$$e = \frac{\lambda}{\pi\nu} \ll \lambda \qquad \text{et} \qquad A = \frac{4\pi\gamma}{\varepsilon\omega} = \frac{2\chi}{\nu}.$$

Terminons par deux remarques généralisatrices :

1° On peut étendre les résultats précédents des ondes planes uniformes aux ondes planes guidées (quelle que soit la nature géométrique de la section droite du guide cylindrique en remplaçant c par la vitesse de groupe; la démonstration peut se faire par calcul direct ou par application d'un théorème dû à R. Rigal et J. Voge ([7]).

2° Si l'on considère une propagation d'ondes géométriquement quelconques (cylindrique, sphérique, etc.) et si l'on donne à la couche mince absorbante la forme d'une surface d'onde, on peut établir l'existence d'un maximum unique dans les mêmes conditions que précédemment.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

([1]) M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1980.

([2]) R. Rigal, *Les Hyperfréquences*, 2e éd., p. 123.

([3]) E. H. Sondheimer, *Advances in Physics*, 1952, 1, (*).

([4]) A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *Mémor. Sc. phys.*, fasc. 57, p. 50.

([5]) M. Gourceaux, *Thèse*, Caen, 1957.

([6]) P. Cotton, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 334.

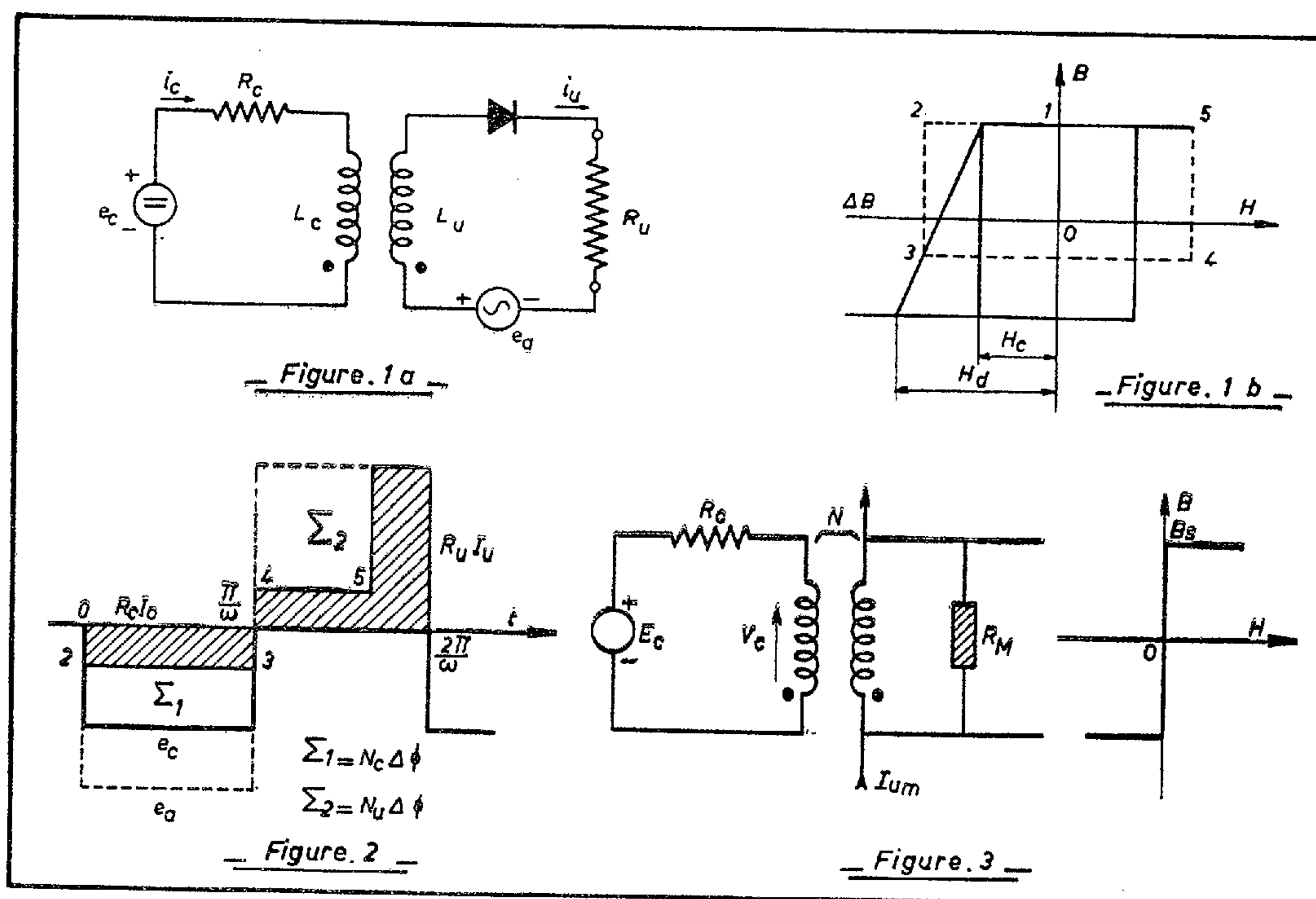
([7]) R. Rigal et J. Voge, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 326.

ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude du fonctionnement des amplificateurs magnétiques.* Note (*) de MM. **Étienne Bernard** et **Étienne Pio**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent une théorie des amplificateurs magnétiques à partir de l'hypothèse d'un cycle statique d'hystérésis de forme rectangulaire et en tenant compte de l'influence des courants de Foucault.

La cellule amplificatrice de base sur laquelle repose notre étude est représentée sur la figure 1 *a*. Le redresseur est supposé présenter une résistance inverse infinie; de plus, pour la commodité de l'analyse, nous admettrons que la tension d'alimentation alternative e_a est de forme rectangulaire

Pendant l'alternance négative de la tension d'alimentation e_a, la tension de commande e_c a pour effet de déplacer le point de fonctionnement de (2) en (3).



Deux types de signaux de commande e_c peuvent être utilisés :

Soit un signal de commande périodique et de même fréquence que e_a (*fig.* 2), soit un signal de commande rigoureusement continu.

D'autre part, on peut montrer que l'influence des courants de Foucault se traduit par une augmentation de la largeur du cycle (*fig.* 1 *b*) d'autant plus grande que l'amplitude de la variation du flux est elle-même plus élevée. On peut admettre une relation de proportionnalité, ce qui définit une inductance L_0 égale à $\mu(S/l)$, S étant la section droite du noyau et l la longueur de la fibre moyenne du circuit magnétique utilisé avec

$$\mu = \frac{2B_s}{H_d - H_c},$$

$$L_u = N_u^2 L_0 \quad \text{et} \quad L_c = N_c^2 L_0.$$

B_s est la valeur de l'induction à saturation et $H_d - H_c$, l'augmentation correspondante du champ magnétisant.

Envisageons d'abord le cas d'un signal de commande périodique : Ce signal a une amplitude nulle pendant l'alternance de conduction et égale à E_c pendant l'alternance de remise à zéro. Tout se passe comme si, à l'instant correspondant au point (1), on appliquait un échelon de tension au circuit R_c, L_c d'où

$$\Delta i_{c(t)} = i_c - I_{cm} = \frac{E_c - R_c I_{cm}}{R_c}\left(1 - e^{-\frac{t}{\mathcal{T}_c}}\right),$$

avec

$$\mathcal{T}_c = \frac{L_c}{R_c} \quad \text{et} \quad I_{cm} = \frac{H_c \times l}{N_c}.$$

Si l'on suppose $\mathcal{T}_c \gg (\pi/\omega)$, nous aurons, en prenant les deux premiers termes du développement en série de $e(\pi/\omega)\mathcal{T}_c$

$$L_c \Delta i_{c\left(\frac{\pi}{\omega}\right)} = N_c \Delta\Phi = \frac{(E_c - R_c I_{cm})\frac{\pi}{\omega}}{1 + \frac{R_c}{L_c}\frac{\pi}{\omega}}.$$

On peut poser

$$R_M = \frac{E_a}{\Delta I_{am}}, \quad \text{avec} \quad \Delta I_{am} = \frac{AT_d - AT_c}{N_a}.$$

On définit ainsi l'impédance moyenne du tore. D'autre part, si l'amplitude de la tension d'alimentation est juste suffisante pour pouvoir faire varier le flux d'un coude à l'autre de la courbe d'aimantation, on peut écrire

$$E_a = 2 N_a \Phi_S \frac{\omega}{\pi}, \quad \text{d'où} \quad R_M = \frac{L_a}{\frac{\pi}{\omega}}$$

et la tension moyenne appliquée à l'enroulement de commande sera pendant l'intervalle correspondant à la demi-période considérée

$$V_c = \frac{N_c \Delta\Phi}{\frac{\pi}{\omega}} = \frac{E_c - R_c I_{cm}}{1 + \frac{N^2 R_c}{R_M}}.$$

Ce qui justifie le schéma équivalent de la figure 3 où l'on a représenté la largeur du cycle statique d'hystérésis par un dipôle à intensité constante, d'amplitude $I_{am} = (H_c \times l)/N_a$ et, les pertes par courant de Foucault, par une résistance R_M en parallèle sur l'enroulement. Cette transformation permet de ramener l'étude d'un amplificateur magnétique au cas simplifié où la courbe d'aimantation est supposée idéale.

Si l'on considère ensuite un signal de commande rigoureusement continu, il se produit, au début de la période de commande, une brusque variation de l'inductance qui passe d'une valeur nulle à une valeur finie L_c, ce qui revient à introduire, au même instant, une force électromotrice fictive (théorème de compensation) ; le courant de commande s'annule alors pour croître ensuite

exponentiellement. On obtient ainsi, pour la tension moyenne appliquée à l'enroulement, une expression identique à celle du cas précédent.

De même, en adoptant un signal de forme sinusoïdale on obtiendrait mathématiquement le même résultat sous réserve de polariser l'amplificateur avec un champ continu égal au champ coercitif. Ce procédé permettant d'ailleurs d'obtenir une courbe d'utilisation pratiquement linéaire.

On peut remarquer, que cette représentation équivalente revient à supposer une loi de proportionnalité entre l'augmentation du courant magnétisant et la valeur moyenne de la tension effectivement appliquée à l'enroulement. D'autre part, l'utilisation des signaux de forme rectangulaire permet de simplifier l'analyse mathématique pour des ensembles plus complexes qui peuvent toujours être considérés comme l'association de plusieurs circuits de base.

Les résultats obtenus, par le calcul, concordent très bien avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination graphique des paramètres d'une dispersion-absorption de relaxation du type de Debye.* Note de M. **Claude Brot**, présentée par M. Francis Perrin.

On propose, pour la détermination du paramètre $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ et τ d'une dispersion-absorption de relaxation du type de Debye, des procédés graphiques utilisant soit les valeurs expérimentales de ε'' seulement, soit celles de ε' seulement.

Les courbes ε' et ε'' en fonction du logarithme de la fréquence de mesure, lorsque la dispersion considérée est du type de Debye, ont une forme bien connue. En pratique, on les utilise pourtant assez peu parce que leur allure générale n'est pas spécifique d'un phénomène purement du type de Debye et aussi parce qu'elles se prêtent parfois mal à la détermination précise des paramètres $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ et τ.

Les représentations graphiques données par Cole [1], [2] sont beaucoup plus employées : Ces représentations qui sont des figures géométriques simples (demi-cercles ε'', ε', droites $\omega\varepsilon''$, ε' ou ε''/ω, ε') permettent en effet la détermination précise des paramètres ε_0, ε_∞, τ. Elles nécessitent de connaître à la fois les variations de ε' et celles de ε''.

Dans certains cas, il peut être souhaitable cependant de déterminer graphiquement les paramètres de la relaxation à partir des *variations d'une seule des quantités* ε' ou ε'', soit parce que l'autre n'a pas été mesurée, soit pour des raisons théoriques.

Nous proposons ici des représentations graphiques répondant à ce but.

1. *Représentations graphiques n'utilisant que* ε''. — L'équation de Debye relative à ε'' peut se mettre sous la forme

$$(1)\qquad \frac{\omega}{\varepsilon''} = \frac{\tau}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}\,\omega^2 + \frac{1}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\tau},$$

droite en ω^2 dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'obtenir les paramètres $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ et τ. On peut aussi tracer $1/\omega\varepsilon''$ (résistivité relative du diélectrique) en fonction de $1/\omega^2$:

$$(2)\qquad \frac{1}{\omega\,\varepsilon''} = \frac{1}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\tau}\,\frac{1}{\omega^2} + \frac{\tau}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$$

qui fournit également la valeur des deux paramètres cherchés.

2. *Représentations graphiques n'utilisant que les variations de* ε'. — Les valeurs de ε' dépendent de trois paramètres ε_∞, ε_0 et τ, qu'il est évidemment impossible de déterminer tous trois à l'aide d'une représentation linéaire. Dans de nombreux cas, heureusement, on connaît *a priori* soit ε_∞, soit ε_0. On peut alors utiliser dans le premier cas la représentation

$$(3)\qquad \frac{1}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} = \frac{\tau^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}\,\omega^2 + \frac{1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$$

et dans le second

$$(4)\qquad \frac{1}{\varepsilon_0 - \varepsilon'} = \frac{1}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\tau^2}\,\frac{1}{\omega^2} + \frac{1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}.$$

Avec chacune de ces représentations, l'obtention expérimentale de droites est une condition nécessaire et suffisante pour affirmer qu'on est en présence d'un phénomène du type Debye. Si l'on dispose à la fois d'une représentation en ε'' et d'une représentation en ε', la cohérence interne du phénomène est vérifiée si l'on obtient des valeurs concordantes pour les paramètres $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ et τ. (Avec la représentation de Cole et Cole un contrôle analogue s'effectuerait en vérifiant que la fréquence correspondant à chaque point expérimental du demi-cercle obéit à la loi de Debye.)

Si l'on dispose de mesures dans une large plage de fréquences, les représentations graphiques proposées présentent l'inconvénient de produire une dilatation d'échelle gênante pratiquement à cause de la rapide variation de ω^2.

Il est possible d'y remédier en effectuant une inversion géométrique par rapport à l'origine : on obtient, pour $0 < \omega < \infty$, des arcs de cercles passant par l'origine.

Dans le cas correspondant à la représentation (1), les coordonnées deviennent

$$X = \frac{\varepsilon''^2}{1 + \omega^2\varepsilon''^2}, \qquad Y = \frac{\dfrac{\varepsilon''}{\omega}}{1 + \omega^2\varepsilon''^2}$$

(pratiquement on choisit une unité commode pour ω).

Le cercle auquel appartient l'arc obtenu coupe l'axe des ordonnées au point $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\tau$, et l'axe des abscisses au point $-\tau^2$.

Dans le cas de la représentation (2), il faut tracer :

$$X = \frac{\omega^2 \varepsilon''^2}{\varepsilon''^2 + \omega^2}, \qquad Y = \frac{\omega^3 \varepsilon''}{\varepsilon''^2 + \omega^2},$$

cercle coupant l'axe OY au point $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/\tau$ et l'axe OX au point $-1/\tau^2$.

Représentation (3) :

$$X = \frac{\omega^2(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2}{1 + \omega^4(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2}, \qquad Y = \frac{(\varepsilon' - \varepsilon'_\infty)}{1 + \omega^4(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2},$$

cercle coupant l'axe OY au point $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ et l'axe OX au point $-\tau^2$.

Représentation (4) :

$$X = \frac{\omega^2(\varepsilon_0 - \varepsilon')^2}{(\varepsilon_0 - \varepsilon'_\infty)^2 + \omega^4}, \qquad Y = \frac{\omega^4(\varepsilon_0 - \varepsilon')}{(\varepsilon_0 - \varepsilon')^2 + \omega^4},$$

cercle coupant l'axe OY au point $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ et l'axe OX au point $-1/\tau^2$.

(1) R. H. Cole et K. S. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
(2) R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de quelques polypeptides synthétiques à l'état solide*. Note (*) de MM. **Gérard Spach** et **Paul Horn**, transmise par M. Gabriel Foëx.

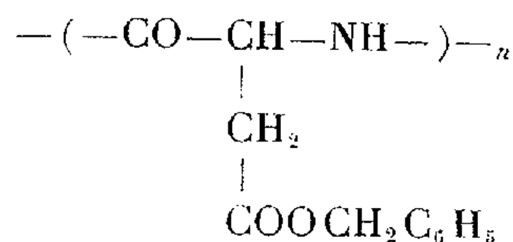
Quatre polypeptides synthétiques ont été étudiés au moyen des rayons X et des spectres d'absorption dans l'infrarouge. Les résultats obtenus montrent que l'un d'eux, le poly-*dl*-aspartate de benzyle se présente sous forme d'hélice α et que les trois autres paraissent avoir une structure β telle qu'elle a été définie par Astbury.

L'un de nous ayant préparé par polymérisation de dérivés de Leuchs (oxazolidine-dione-2.5) des polypeptides synthétiques, il nous a paru intéressant d'étudier et de comparer leurs structures au moyen des rayons X et des spectres d'absorption dans l'infrarouge.

Les aminoacides utilisés étant racémiques, ces polypeptides doivent être considérés en fait comme des copolymères. Ils se groupent dans deux séries homologues où ils diffèrent par le nombre de groupes $-CH_2-$ dans les chaînes latérales.

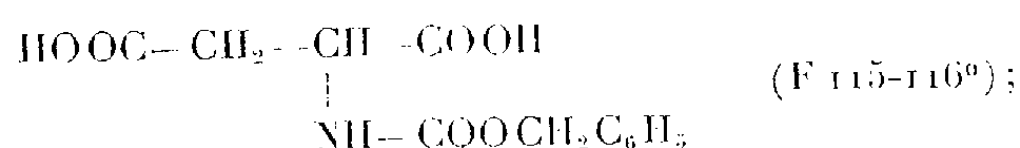
La première série comprend :

a. le Poly-dl-aspartate de benzyle :

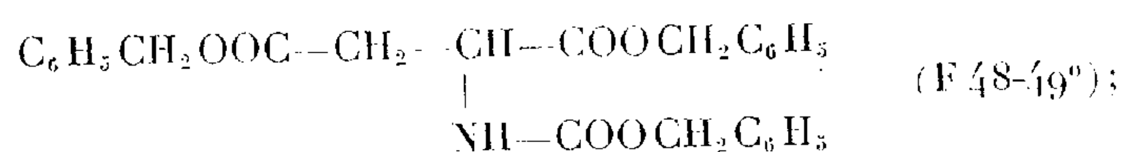


dont la préparation a été effectuée en appliquant une méthode déjà décrite pour l'acide *l*-aspartique ([1]). Au cours de cette préparation nous avons obtenu les dérivés suivants :

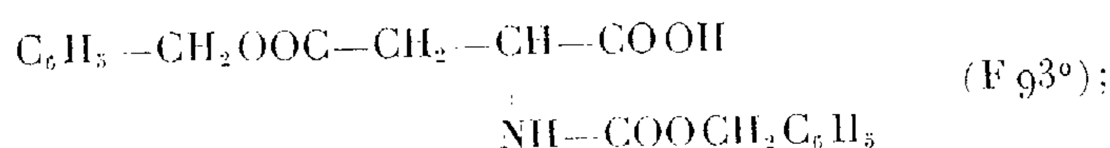
— acide N-carbobenzoxy-*dl*-aspartique



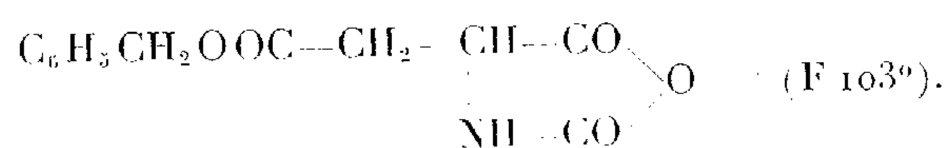
— N-carbobenzoxy-*dl*-aspartate de benzyle



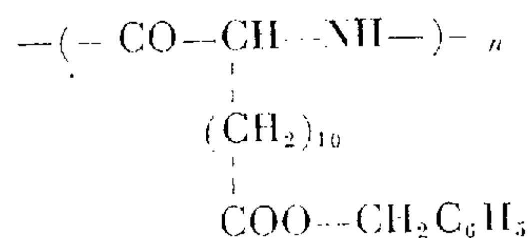
— N-carbobenzoxy-*dl*-β aspartate de benzyle



— *dl*-oxazolidine dione-2.5 éthyloate-4 de benzyle

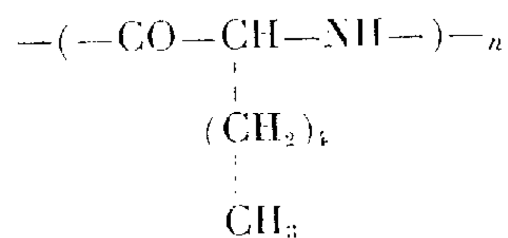


b. Poly-dl-amino-2 tridécanoïque oate-13 de benzyle ([2]) :



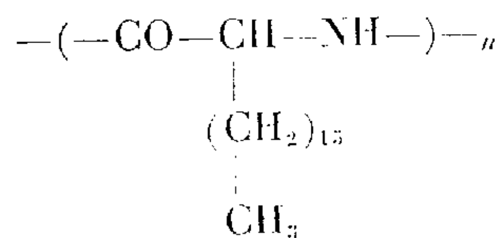
La deuxième série comprend le

Poly-dl-amino-2 heptanoïque



non encore décrit à notre connaissance, et le

Poly-dl-amino-2 octadécanoïque ([3]) :



Étude a l'état solide. — L'étude aux rayons X et aux infrarouges a été faite sur des fibres ou des films obtenus par étirement de solutions très concentrées.

Poly-dl-aspartate de benzyle. — Les films et fibres ont été préparés à partir de solutions dans le dioxane. Les clichés de rayons X montrent une orientation très nette des échantillons.

Les taches équatoriales permettent de déterminer les espacements correspondant à un assemblage hexagonal. Les distances sont données dans le tableau suivant :

d observé.	*hko.*	*d* calculé.	Intensité.
12,94 ± 0,04 Å	100	12,94	très forte
7,49 ± 0,03 Å	210	7,48	moyenne
6,47 ± 0,03 Å	200	6,47	faible

Les valeurs de *d* calculé sont déterminées en supposant un réseau hexagonal qui aurait pour première tache équatoriale celle qui a été déterminée expérimentalement.

Les deux taches méridiennes donnent des espacements de 5,32 ± 0,03 Å et 1,486 ± 0,003 Å.

Ces résultats suggèrent, par analogie avec des polypeptides déjà étudiés, une configuration en hélice α. En admettant cette structure les espacements correspondant aux taches méridiennes donnent respectivement le pas de l'hélice et la distance axiale séparant deux résidus. On obtient ainsi un nombre de 5,32/1,486 = 3,58 résidus par tour.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues pour le poly-*dl*-glutamate de benzyle ([4]). Les taches équatoriales correspondent également à un assemblage hexagonal, la première donnant un espacement de 13,15 Å. La faible augmentation par rapport à la valeur obtenue pour le poly-*dl*-aspartate s'explique sans doute par la présence d'un groupe —CH_2— supplémentaire dans la chaîne latérale. Les taches méridiennes correspondent à 5,24 et 1,47 Å, soit 3,56 résidus par tour.

Poly-dl-amino-2 tridécanoïque oate-13 de benzyle. — Pour ce polymère une distance seulement a été obtenue, d'ailleurs beaucoup moins bien définie. Le cercle de diffusion est parfaitement uniforme et permet de calculer un espacement de 4,65 ± 0,1 Å en opérant sur des films et des fibres préparés à partir de solutions chloroformiques. Cette valeur serait caractéristique, d'après Astbury, d'un polypeptide dans la forme β.

Pourtant l'examen du spectre infrarouge révèle deux fortes bandes d'absorption à 1660 et 1555 cm^{-1} correspondant à la forme α. Deux bandes moins intenses sont perceptibles à 1630 et 1530 cm^{-1}, habituelles pour la forme β. En opérant à partir de solutions dans l'acide dichloracétique, les intensités des bandes sont inversées, les bandes correspondant à la forme β sont prépondérantes; le cliché de rayons X par contre ne subit pas de modifications.

Poly-dl-amino-2 heptanoïque et poly-dl-amino-2 octadécanoïque. — Les

résultats obtenus, tant aux rayons X qu'à l'infrarouge sont analogues à ceux du polypeptide précédent.

Nous voyons que, des quatre polypeptides étudiés, seul le poly-*dl*-aspartate de benzyle donne des clichés dont l'examen suggère pour le polymère une structure en hélice α comparable à celle du poly-*dl*-glutamate de benzyle. On ne retrouve pas cette structure pour les trois autres polypeptides. Ceci est vraisemblablement dû aux chaînes latérales relativement encombrantes. Nous avons interprété l'espacement mesuré comme caractéristique d'une structure β, mais il est possible qu'il soit lié à la présence de ces chaînes aliphatiques latérales.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) E. KATCHALSKY et A. BERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4084.
(2) J. PARROD et G. SPACH, *J. Pol. Sc.*, 121, 1958, p. 149.
(3) J. PARROD et G. SPACH, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1299.
(4) C. H. BAMFORD, A. ELLIOTT et W. E. HANBY, *Synthetic Polypeptides*, 1956, p. 275. Academic Press Inc., New-York.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

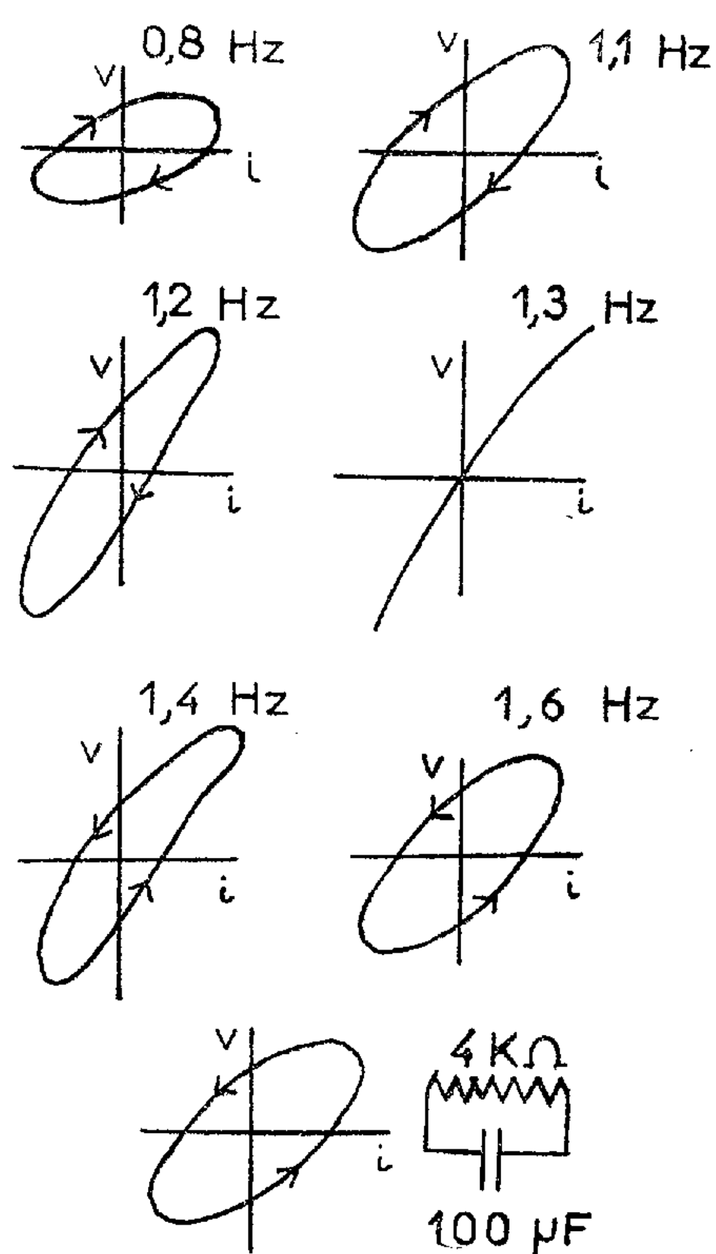
ÉLECTROCHIMIE. — *Existence d'une inductance formelle dans un système électrochimique.* Note de MM. **LOUIS GOUGEROT** et **RINALDO ALFIERI**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Une électrode de fer en milieu sulfo-chromique, dans des conditions juste sous-critiques par rapport à l'apparition d'oscillations spontanées, présente une inductance formelle considérable, mise en évidence par la méthode de l'ellipse lors de l'application d'un faible courant alternatif de très basse fréquence.

La présente Note apporte la contribution d'un fait expérimental à la théorie encore peu développée des oscillations électrochimiques, et où l'on peut discuter pour l'équation qui les régit, soit un terme d' « inertie » ou d' « inductance formelle » (équation du deuxième ordre du type de celle de Van der Pol), soit le choix d'une fonction multiforme (équation du premier ordre du type de celles décrites par P. Jean) (1).

Nous avons décrit par ailleurs (2) les oscillations que présente une électrode de fer dans une solution normale de SO_4H_2 contenant 7 % de solution saturée d'acide chromique et montré que ces oscillations (appelées de « mode pointe », par opposition à celles de « mode carré » survenant pour une concentration moindre, 6 % par exemple, en acide chromique) s'amortissaient pour un faible courant cathodique surimposé. C'est dans cet état juste sous-critique que nous avons étudié l'impédance de l'électrode de fer à très basse fréquence par la classique méthode de l'ellipse.

Deux fils de fer (à très faible teneur en carbone), enrobés de plexiglass sauf la tranche de section (diamètre, 1 mm), trempent dans la solution. Une polarisation continue est appliquée par l'intermédiaire de résistances élevées entre ces deux électrodes et une électrode de platine de large surface. Par ailleurs est appliquée, par l'intermédiaire d'une résistance-série de 1 MΩ, aux électrodes de fer, une tension sinusoïdale de très basse



Pour chaque figure intensité en abcisses, voltage en ordonnées.
La dernière en bas montre l'ellipse obtenue en remplaçant la cellule électrochimique par un modèle résistance-capacité (fréquence 0,5 Hz). Les sens de parcours sont indiqués sur les courbes.

fréquence (0,5 à 2 Hz); chaque électrode de fer est ainsi parcourue par un courant alternatif de l'ordre de 4 μA. La différence de potentiel de la source alternative, proportionnelle à ce courant, est envoyée sur les paires de plaques à déviation horizontale d'un oscillographe cathodique; la tension entre les deux fils de fer est appliquée au système de déviation verticale du même oscillographe; la figure de Lissajous ainsi formée est calquée sur l'écran et donne le déphasage de l'impédance des deux électrodes de fer en série.

Sans polarisation continue les électrodes de fer, ayant un potentiel moyen de — 0,90 V par rapport à l'électrode de platine de référence,

oscillent spontanément. Si une polarisation cathodique porte ce potentiel à — 1,30 V, les oscillations sont juste supprimées.

La figure de Lissajous due au courant alternatif surimposé varie alors selon la fréquence de ce courant : *pour une fréquence de résonance* (de l'ordre de 1,3 à 1,5 Hz selon les préparations) *elle est très proche d'une droite* (il existe une certaine distorsion harmonique); pour une fréquence supérieure, la figure est très proche d'une ellipse, décrite dans le sens correspondant à une réactance capacitive; *pour une fréquence inférieure, d'une ellipse décrite dans le sens contraire, correspondant à une réactance inductive.* La très faible fréquence permet de repérer directement le sens de rotation sur l'écran de l'oscillographe (*voir* figure). Ceci permet d'affirmer l'existence d'une inductance formelle, dont on peut calculer l'ordre de grandeur en assimilant les électrodes de fer à un modèle simplifié comportant en parallèle, une « self-induction » L, une capacité C et une résistance d'amortissement R. Pour les courants imposés de pulsation variable, la mise en parallèle d'une capacité extérieure (de forte valeur) γ permet de ramener à une droite l'ellipse décrite dans le sens inductif. La réactance étant alors annulée on aura :

$$\frac{1}{L\omega} = (C + \gamma)\omega \qquad \text{soit} \quad \gamma = \frac{1}{L\omega^2} - C \quad ,$$

et portant en abscisses $1/\omega^2$ et γ en ordonnées, on vérifie que *quatre* points expérimentaux correspondant aux fréquences de 1,45 (résonance), 1,30, 1,00 et 0,80 Hz s'alignent très approximativement sur une droite, dont la pente donnera L et l'ordonnée à l'origine C. Les résultats sont L = 250 H, C = 50 μF. Cette inductance formelle énorme ne doit pas surprendre; elle est en accord avec la très basse fréquence des oscillations électrochimiques.

Signalons que les mêmes résultats qualitatifs peuvent être obtenus, mais de façon beaucoup plus fugitive, avant que des oscillations prennent naissance, avec des électrodes de cobalt dans une solution SO_4H_2N contenant 3 % de solution saturée d'acide chromique; par contre, nous n'avons pu les mettre en évidence dans les oscillations du fer de « mode carré », parce que celles-ci s'établissent ou disparaissent brusquement quand on varie la polarisation continue, sans présenter cet amortissement progressif favorable observé avec les oscillations de « mode pointe ». Ceci explique peut-être que ces « inductances » aient été niées par beaucoup d'électrochimistes; nous croyons cependant avoir apporté ici la preuve de leur réalité.

(1) P. Jean, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2059.
(2) L. Gougerot et R. Alfieri, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 514.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Observation au microscope électronique des précipités décorant les sources multiplicatrices de dislocations dans un alliage aluminium-cuivre à 4 % vieilli.* Note de MM. **Pierre A. Jacquet** et **Edmond Mencarelli**, présentée par M. Georges Chaudron.

La micrographie électronique sur répliques d'alumine confirme que les domaines d'hétérogénéités produits au début du revenu de la solution solide trempée sont en relation avec les dislocations dans le réseau. On décrit les caractéristiques des précipités qui décorent, en particulier, les sources multiplicatrices.

Avec Mme A. R. Weill et M. J. Calvet l'un de nous a mis en évidence, pour la première fois dans un spécimen métallique polycristallin, les sources multiplicatrices de dislocations, ou sources de Frank-Read [1].

Rappelons qu'il s'agissait d'un alliage aluminium-cuivre à 4% revenu 15 mn à 250° après trempe à l'eau à partir de 540° C. Les sources étaient observées à l'intérieur de certains grains seulement, après un polissage électrolytique au tampon (technique Ellopol) qui présente l'avantage de supprimer les phénomènes parasites, ici très gênants, de gravage et de redépôt de cuivre sur la surface polie.

De ce fait, l'hétérogénéité structurale liée à la précipitation de la phase θ' n'est nettement visible au microscope optique qu'avec les objectifs munis du dispositif de contraste interférentiel à deux ondes polarisées, capable de déceler des accidents du submicroprofil de quelques dizaines d'angströms ou moins encore [2] [3].

Sur les photomicrographies ainsi obtenues les boucles de dislocations sont bien dessinées, mais plus ou moins élargies [*fig.* 3 et 4 [1]]. Les précipités individuels ne paraissent pas pouvoir être résolus par une longueur d'onde du domaine optique, quel que soit leur lieu de formation. Par conséquent, seul le microscope électronique doit permettre une appréciation exacte de la proportion, de la forme et de l'orientation des précipités de la phase θ'.

Les expériences ont porté sur les échantillons déjà étudiés comme indiqué ci-dessus, et sur d'autres pour lesquels l'huile a remplacé l'eau comme fluide de trempe. La micrographie optique a montré que cette substitution, qui ralentit très sensiblement la cinétique de la décomposition au revenu à 250° C, ne modifie pas la morphologie de manière significative.

La technique est celle des répliques d'alumine. Le tampon électrolytique « Ellopol » sert non seulement au polissage préalable, mais aussi pour l'oxydation anodique avec la solution de phosphate disodique, et pour le décollement non destructif de la pellicule [5].

Étant donné la faible proportion des grains renfermant des sources

typiques, il est nécessaire d'explorer chaque fois un nombre assez considérable de peaux d'alumine. Le microscope employé est malheureusement d'un modèle ancien de performances assez médiocres, ce qui nuit à la qualité des images et limite les grossissements utiles.

Les figures 1, 2 et 3 indiquent que les amas diffus décelés au microscope optique sont des domaines à contours bien définis où se trouve rassemblé le précipité. Ce dernier se présente sous les formes de bâtonnets et de ponctuations, ou d'aiguilles d'extrême finesse localisées surtout vers la périphérie des domaines.

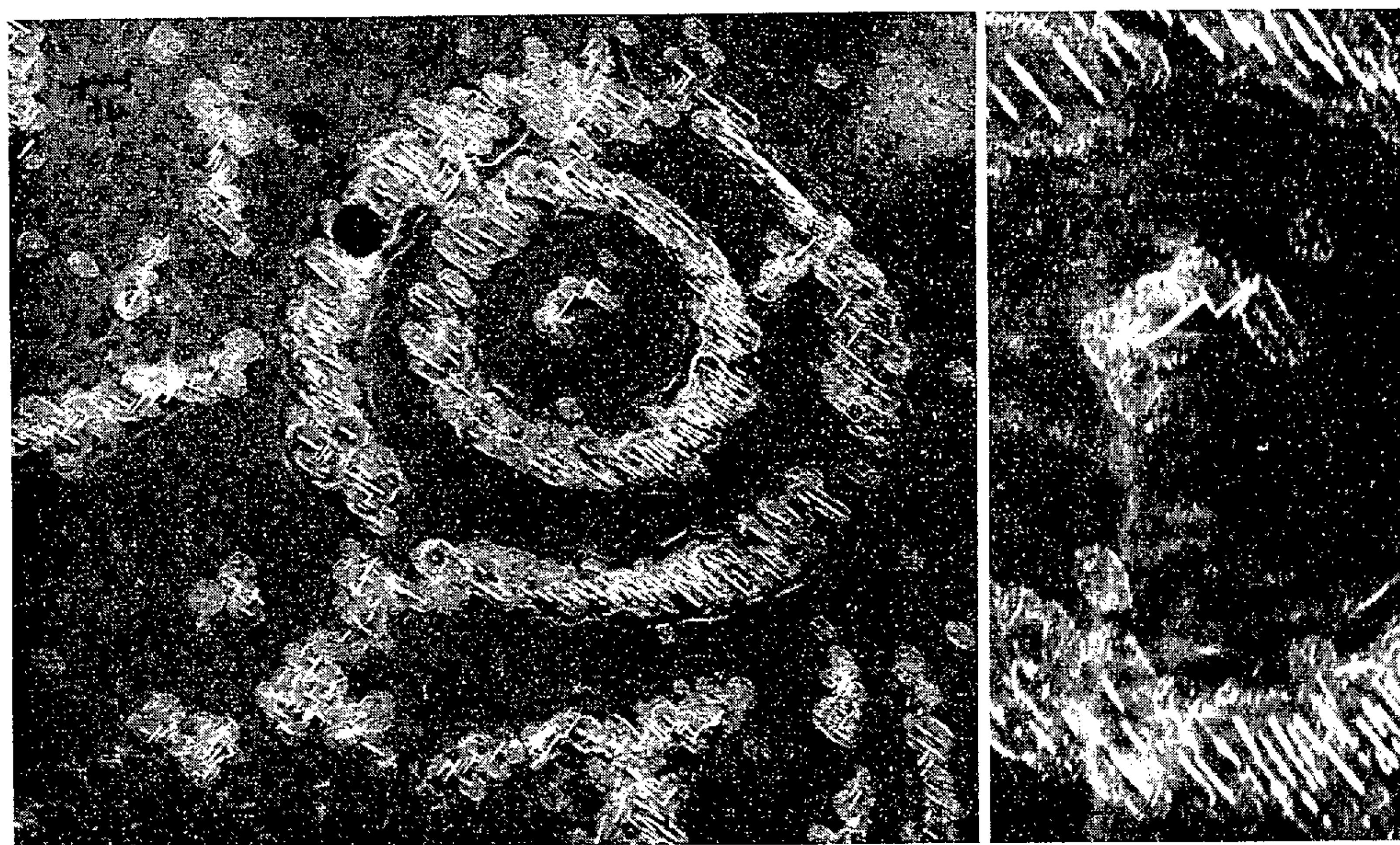


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Source dans un spécimen trempé à l'huile à partir de 540°C, puis revenu 1 h à 250°C. (G × 4000.)
Fig. 2. — Détail de la portion centrale de la source figure 1. (G × 9300.)

Les bâtonnets sont généralement parallèles à deux directions orthogonales (*fig.* 3), sauf sur les boucles bien formées où un seul système d'orientation est largement prédominant (*fig.* 1).

Les orientations des fins précipités sont moins faciles à reconnaître. Toutefois les aiguilles les plus nettes sont inclinées d'un angle voisin de 30 ou 60° sur l'axe des bâtonnets. D'autre part, aux forts grossissements, certains de ces bâtonnets apparaissent constitués de rassemblements serrés de telles aiguilles.

Une autre particularité remarquable de la source, figure 1, est la forme du domaine qui en occupe le centre. Il comporte deux branches latérales, parallèles à l'orientation dominante des bâtonnets alignés sur les anneaux

concentriques et reliés à angle droit par une branche transversale. Dans ces branches le fin précipité en aiguilles est aisément discernable (*fig.* 2).

Il faut enfin noter, qu'outre ces domaines d'hétérogénéités de la solution solide à contours bien définis, rassemblés en boucles et en bandes, ou dispersés, et dont la relation avec les dislocations introduites par la trempe

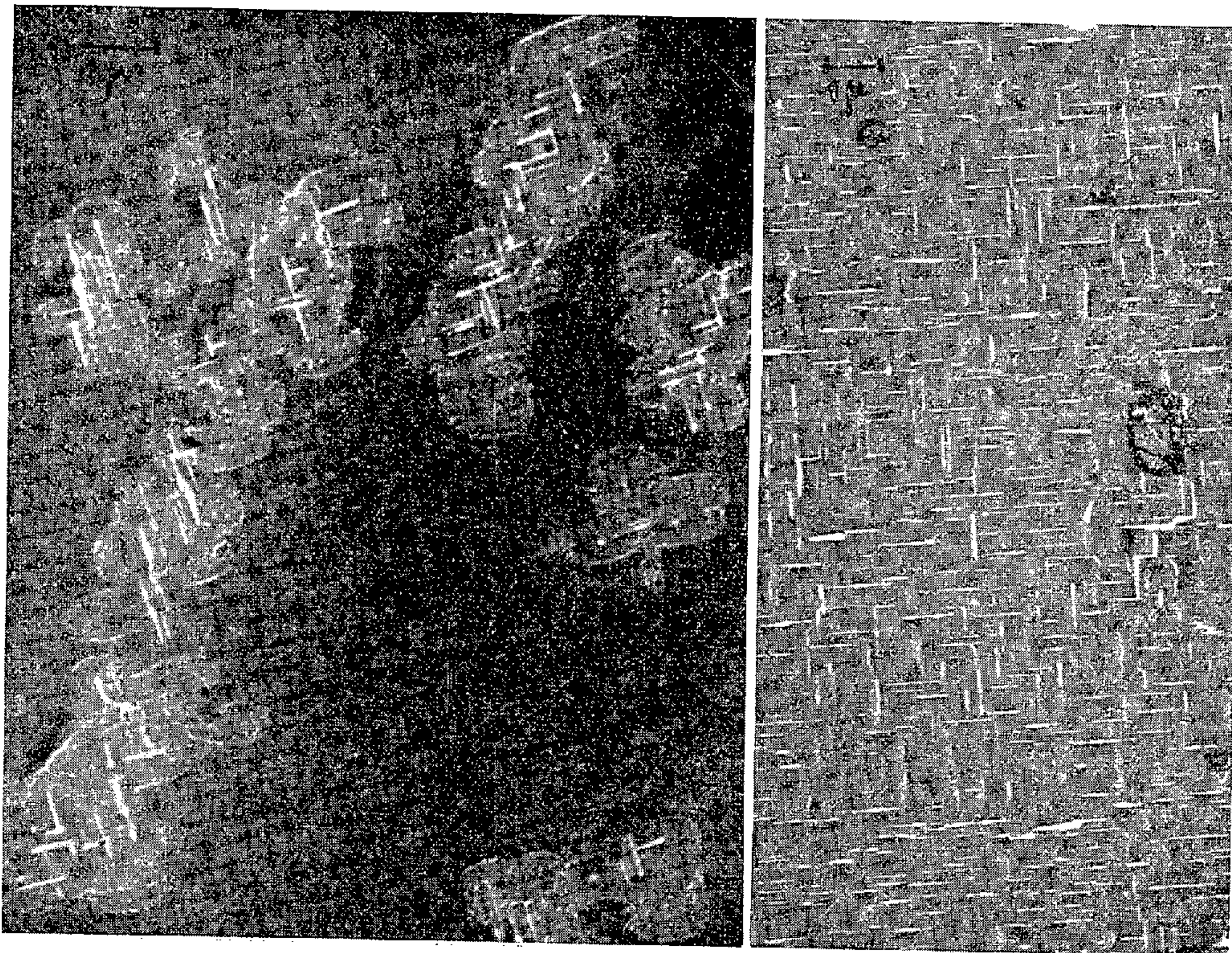


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Spécimen de la figure 1. Précipitation dans les bandes de glissement. (G × 9000.)
Fig. 4. — Précipitation généralisée dans un spécimen trempé à l'eau à partir de 540° C, puis revenu 1 h à 250° C. (G × 6000.)

est maintenant indiscutable, la matrice toute entière paraît être le siège d'une précipitation généralisée, d'ailleurs à l'extrême limite du pouvoir de résolution de notre microscope.

Lorsque la durée du revenu à 250° C augmente, la croissance des précipités conduit à l'aspect classique bien connu où il n'est plus possible de distinguer de domaines privilégiés (*fig.* 4). Ce stade est évidemment atteint d'autant plus vite que la trempe a été plus brutale.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1001.

(2) Mme A. R. Weill, *J. Phys. Rad.* (Physique appliquée), 19, 1958, p. 181 A.

(3) L'observation et la photographie en fond clair normal se sont avérées possibles,

à condition de soumettre la surface polie à une oxydation anodique ménagée, selon une technique spéciale ([5]).

([4]) P. A. JACQUET, *La Recherche aéronautique*, n° 60, 1957, p. 57.

([5]) P. A. JACQUET et E. MENCARELLI (à paraître dans *Revue de Métallugie*).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Les effets sur la résistivité de la diffusion des protons dans l'acier après chargement en milieu acide et déformation plastique.* Note (*) de MM. **EUGÈNE HERZOG** et **MICHEL HUGO**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que la vitesse de diffusion des atomes d'hydrogène dans l'acier a été étudiée par différents auteurs, au moyen des mesures de pression ([1]).

Nous avons suivi les effets de la diffusion des protons en mesurant les variations de la résistivité électrique au cours de la pénétration de l'hydrogène. Nous avons opéré sur des éprouvettes cylindriques de 4 mm de diamètre et de 100 mm de longueur utile, polies et rectifiées dont nous avons mesuré la résistivité à l'aide d'un dispositif monté en pont de Wheatstone et donnant une sensibilité de 0,1 $\mu\Omega$.

Nous avons introduit l'hydrogène dans les échantillons, soit par chargement cathodique, soit par immersion dans une solution saturée de H_2S qui est connu pour activer la diffusion de l'hydrogène ([2]). Le chargement électrolytique s'effectuait sous une tension de 2,3 V dans une solution aqueuse à 1 % d'acide sulfurique renfermant 0,05 g/l de AS_2O_3. La solution de H_2S, constamment saturée de cet acide, était une solution à 1 % de NaCl dont le pH acide était stabilisé par addition d'acide chlorhydrique.

Les échantillons provenaient d'une tôle en acier doux Martin calmé, normalisé à 900° C, dont les analyses et propriétés mécaniques étaient les suivantes : C, 0,09; Mn, 0,43; Si, 0,094; Al, 0,032; Ti, 0,018; S, 0,025; P, 0,020; N, 0,008 %.

$$E = 32,5 \quad \text{et} \quad R = 41\ \text{kg/mm}^2; \qquad A = 31,6 \quad \text{et} \quad \Sigma = 75\ \%.$$

Lorsque l'hydrogène est introduit par chargement cathodique avec une densité de courant comprise entre 0,5 et 2 A/dm², la résistivité croît d'abord et atteint un maximum. Elle décroît ensuite et se maintient à un palier constant et peu supérieur à sa valeur primitive (*fig.* 1 A). Si l'on opère avec une densité nettement plus faible, comprise entre 0,01 et 0,10 A/dm², la résistivité ne présente pas de variation mesurable.

Nous pensons que la variation de la résistivité est en relation avec des contraintes internes provoquées par la diffusion rapide d'hydrogène qu'on obtient avec des densités de chargement élevées ($i > 0,5$ A/dm²). En effet si, tout en chargeant l'éprouvette dans ces conditions, on lui applique une contrainte de traction voisine de la limite élastique conventionnelle $E_{0,2}$, les

phénomènes sont accélérés. Le maximum de ρ est plus élevé et atteint plus rapidement, le retour au palier de la valeur initiale de ρ est également obtenu en quelques heures et l'on observe la rupture de l'éprouvette (courbe IB).

Si on limite la densité de courant à de faibles valeurs, les temps de rupture passent à 70 h pour $i = 0,1$ A/dm² et 490 h pour $i = 0,01$ A/dm². Le logarithme du temps de rupture varie de façon linéaire avec la densité de courant dans l'intervalle de 0,01 à 1 A/dm². Dans le cas de ruptures lentes on observe principalement la formation de cloques et de piqûres qui se développent au

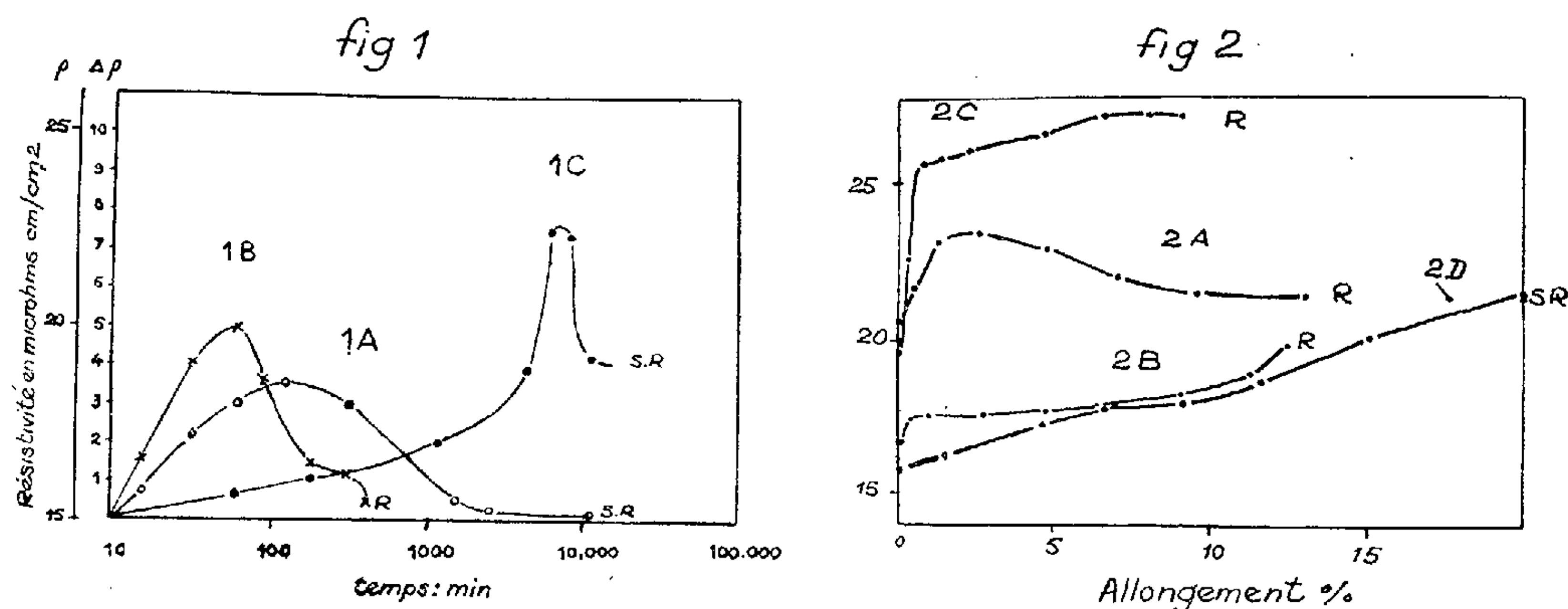


Fig. 1. — Variation dans le temps de la résistivité d'un acier doux chargé en hydrogène. 1 A, cathodique, 1 A/dm²; 1 B, id., contrainte $E_{0,2}$; 1 C, solution pH 3 saturée en H_2S. R, rupture; S. R., sans rupture.

Fig. 2. Évolution résistivité + allongement sur éprouvette chargée en H_2. 2 A, cathodique, 1 A/dm², 1 h; 2 B, id., 48 h; 2 C, solution pH 3 saturée H_2S, 48 h; 2 D, témoin. R, rupture; S. R., sans rupture.

fond de celles-ci, sans fissurations visibles au microscope optique. Les ruptures rapides avec 1 A/dm² par exemple, sont caractérisées par des fissurations, traversant les grains, qui passent souvent plus près des zones perlitiques. Les ruptures obtenues avec 0,1 A/dm² produisent un aspect mixte, piqûres à la suite de cloques, et fissures avec ramifications.

En présence de H_2S, par contre, sans courant ni contraintes externes, ρ augmente et atteint des valeurs supérieures à celles observées par simple chargement cathodique (*fig.* 1, 1 C). L'évolution de ρ est plus lente, et le palier initial n'est pas atteint (*fig.* 1 C) dans un milieu stabilisé à un pH 3-3,5. En milieu voisin de la neutralité les valeurs initiales de ρ sont atteintes après 100 h de corrosion.

La saturation partielle ou totale d'un acier par l'hydrogène modifie son aptitude à la déformation plastique. L'effet de l'application de charges mécaniques croissantes, au-delà de la limite élastique, sur la résistivité d'éprouvettes préalablement chargées en hydrogène est tracé sur la figure 2 où l'on a noté en abscisses les allongements, en ordonnées la résistivité.

Après un chargement cathodique de courte durée (1 h, courbe 2 A) ρ atteint

un maximum prononcé correspondant à 2 % d'allongement, et diminue ensuite à un palier qui s'étend entre 4 et 10 % A.

La résistivité d'une éprouvette témoin, non chargée de protons, croît progressivement en fonction de l'allongement, comme indiqué, à titre de référence, sur la courbe 2D.

Le maximum de la courbe 2A peut être attribué aux contraintes provoquées d'abord par la diffusion plus rapide des protons au début de la déformation plastique. Au fur et à mesure de la déformation les protons diffusent, leur gradient diminue, la résistivité également; les contraintes internes sont réduites. Pour les allongements importants ρ croît à nouveau, comme sur le témoin, avec l'écrouissage progressif.

La courbe 2B, tracée après saturation plus complète, montre un maximum de ρ très faible, le gradient de la teneur en protons étant faible. Le palier est très étendu et ce n'est qu'avec une déformation importante que ρ augmente.

Si la durée du chargement est portée à 170 h, la courbe $\rho - A$ est très voisine de la courbe du témoin.

Après corrosion de 48 h dans une solution acide saturée de H_2S (pH 3) le maximum de ρ dénote des contraintes internes encore plus élevées, il est obtenu pour de plus faibles déformations (< 2 % A). Cette différence croît ensuite lentement jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

En résumé nous avons constaté une augmentation très sensible de la résistivité des échantillons partiellement chargés en hydrogène si la vitesse de chargement, donc que le gradient de concentrations entre la surface et le cœur de l'échantillon, est assez grand. Lorsque la saturation est atteinte les phénomènes varient suivant le mode d'introduction de l'hydrogène. Dans le cas où le chargement a été fait en présence de H_2S ses effets sont permanents et se traduisent par une détérioration de l'échantillon.

Nos expériences recoupent ainsi sur ce point celles qui ont été faites récemment ([3]) par micrographie ou à l'aide de radiosoufre ^{35}S.

(*) Séance dn 12 janvier 1959.

([1]) A. E. SCHUETZ et W. E. ROBERTSON, *Corrosion*, 1957, p. 437t.

([2]) F. KOERBER et H. PLOUM, *Mitt. K. W. I. Eisenforsch.*, 14, 1932, p. 229.

([3]) BESNARD, SANTINI et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 965.

MACROMOLÉCULES. — *Structures périodiques dans les polyéthylènes.* Note de MM. **CLAUDE SELLA** et **JEAN-JACQUES TRILLAT**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude en microscopie et diffraction électroniques des phénomènes de cristallisation dans les polyéthylènes (monocristaux, associations intercristallines, fibres, sphérulites, échantillons massifs, étirés, relaxés, etc.) conduit à une généralisation du modèle de cristal lamellaire.

Dans un travail antérieur [1] l'un de nous a montré l'influence de la nature du solvant et de la température de cristallisation sur la morphologie des films minces préparés par évaporation sur l'eau de solutions très diluées de polyéthylènes haute et basse pression. Les agrégats de macromolécules formés à partir de solvants médiocres ont des aspects de pelotes sphériques et sont mal cristallisés. Les bons solvants (à point d'ébullition élevé) et surtout les solvants polaires permettent d'obtenir des systèmes de microfibrilles très cristallines. Leur examen au microscope électronique est délicat, car le polymère est rapidement réticulé par les électrons du faisceau. Sa structure orthorhombique devient pseudo-hexagonale (a passe de 7,4 à 7,7 Å) puis amorphe. Cette réticulation étant une transformation à l'échelle moléculaire, aucune modification de la morphologie du polymère n'est observée; toutefois, les phénomènes optiques dus à l'interaction des électrons avec le réseau cristallin disparaissent (contraste de Bragg, figures de moire). En opérant avec une intensité électronique minimum (utilisation du double condenseur et de diaphragme de contraste spécialement fins), la structure cristalline subsiste pendant quelques minutes. Cette durée peut être augmentée en ajoutant au polymère une faible proportion de certains inhibiteurs (aminés classiques, par exemple) qui exercent un effet de protection contre les rayonnements ionisants. Les microfibrilles examinées dans ces conditions présentent une structure périodique résultant d'un empilement régulier de microlamelles monocristallines dont l'axe b est normal à la fibre et parallèle au plan du film, l'axe c faisant avec ce plan un angle variable avec les conditions thermiques de cristallisation. Les lamelles élémentaires sont formées de molécules repliées sur elles-mêmes selon l'hypothèse émise par Storks [2] et reprise par Keller [3]. Leur épaisseur dépend, d'une part de la structure moléculaire du polymère et principalement de la fréquence des ramifications à chaînes courtes, d'autre part de la température et de la durée de la cristallisation. Les périodes moyennes observées (50 à 400 Å), liées à l'épaisseur et aux orientations relatives des microlamelles sont, d'une façon générale, du même ordre de grandeur que le diamètre des fibrilles (*fig.* 1). Les microlamelles élémentaires et leurs modes d'associations peuvent être étudiés également par évaporation, sur un support amorphe (film de carbone) de solutions très diluées dans le xylène. On observe ainsi, suivant les conditions, des microlamelles monocristallines indépendantes, ayant une centaine d'angströms d'épaisseur. De formes irrégulières ou géométriques, leurs dimensions latérales varient entre quelques dizaines d'angströms et quelques microns. Les monocristaux de grandes dimensions semblent d'ailleurs résulter de l'accollement épitaxique de microlamelles plus petites. Les associations intercristallines latérales sont très fréquentes. Elles peuvent conduire à des agrégats de cristaux

mâclés. La diffraction électronique sur de tels ensembles (*fig.* 6) montre que les cristaux se mâclent suivant leurs plans (110), $(1\bar{1}0)$ ou (310), $(3\bar{1}0)$. Un mode d'association également fréquent est la superposition épitaxique des lamelles suivant leurs plans (001). Les lamelles ainsi superposées présentent souvent de légères désorientations azimutales (diagramme *fig.* 7). De nombreuses interférences nouvelles apparaissent alors par suite d'une double diffraction des électrons, qui se traduit également sur l'image électronique par la formation de figures de moire caractéristique. Les phénomènes de réflexions multiples dans un même cristal permettent d'observer toutes les interférences impaires (100, 300, 010, 030) normalement interdites par la symétrie du groupe spatial (Pn am). En faisant varier les conditions de cristallisation (concentration des solutions, température) on obtient des édifices lamellaires plus complexes : fibrilles résultant d'une association régulière de lamelles, formations dendritiques, sphérulites formés de rubans lamellaires disposés radialement (*b* étant parallèle au rayon), sphérulites à structure ramifiée par effet de mâcles, etc. Ces structures en feuillets ne s'observent pas seulement dans les films minces préparés à partir de solutions. Nous avons montré en effet ([4]) que les polythènes massifs peuvent présenter une structure superficielle lamellaire. Nos résultats ont d'ailleurs été confirmés ultérieurement par Fischer ([5]). Les stratifications lamellaires observées sur les répliques directes de surfaces de polymères massifs présentent fréquemment des systèmes de mâcles (110) et (310) et de nombreux défauts d'empilement analogues à des dislocations coin (*fig.* 2 et 3). Les périodes varient entre 70 et 200 Å suivant la structure moléculaire de l'échantillon et son histoire thermique. Elles ne représentent toutefois pas la structure interne du polymère massif où des conditions de cristallisation assez différentes conduisent à des organisations lamellaires de périodes plus grandes (200 à 400 Å, mises en évidence par la diffraction des rayons X aux petits angles). L'étude du comportement de ces structures lamellaires soumises à un étirement progressif, a été faite dans le cas de films sphérulitiques minces. On observe tout d'abord un glissement des rubans lamellaires qui s'orientent parallèlement à la direction d'étirement (*fig.* 4), on assiste ensuite à une fragmentation progressive de ces rubans en microlamelles puis en micelles submicroscopiques qui s'organisent *par glissement* suivant les textures classiques révélées par la diffraction des rayons X aux grands et aux petits angles. Le dépliement des molécules au cours de ce processus n'est que très partiel, la majorité des microcristaux conservant une configuration de molécules repliées. La périodicité intercristalline est visible sur des répliques à haute résolution d'échantillons massifs étirés 600 % puis légèrement relaxés (*fig.* 5). En effet, le début de la relaxation se fait par glissement et rotation des cristallites, ce qui permet de rendre visible

PLANCHE I.



Fig. 1.

Fig. 1. — Microfibrilles de polyéthylène Ziegler M = 100 000, période moyenne 200 Å (G × 110 000).



Fig. 2.

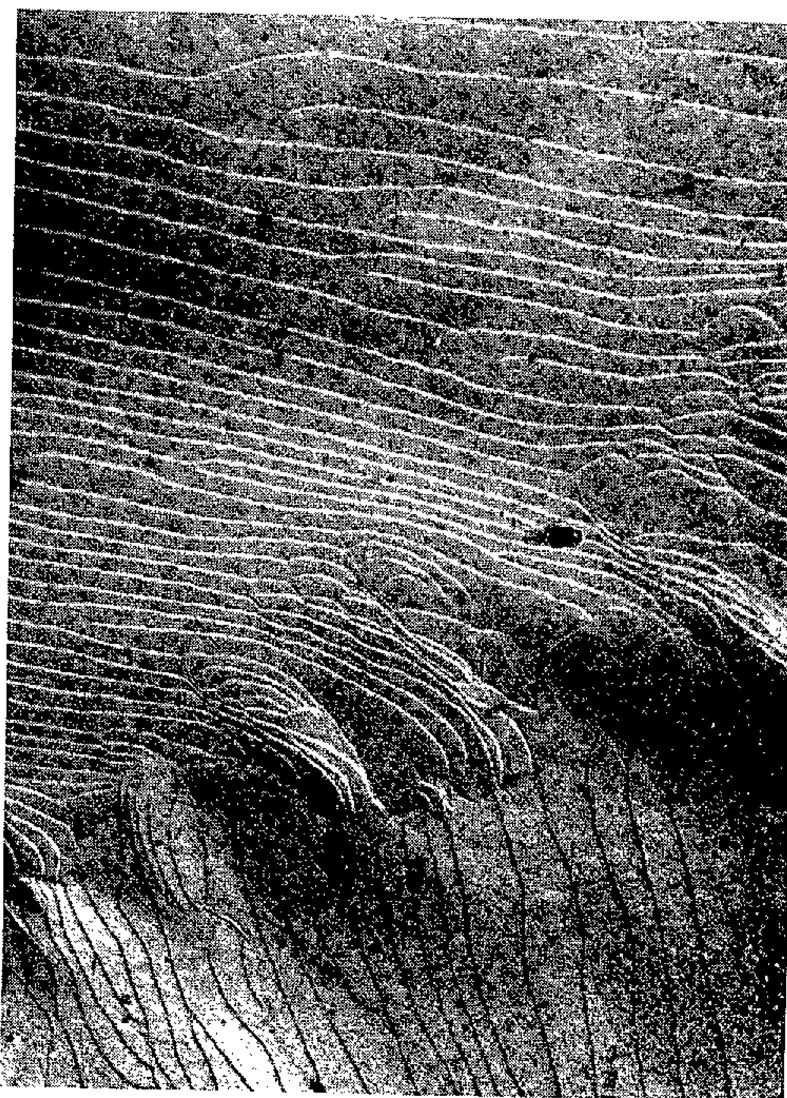


Fig. 3.

Fig. 2. — Structure superficielle de polyéthylène Ziegler massif (G × 60 000).
Fig. 3. — Structure superficielle de polyéthylène Ziegler massif (G × 40 000).



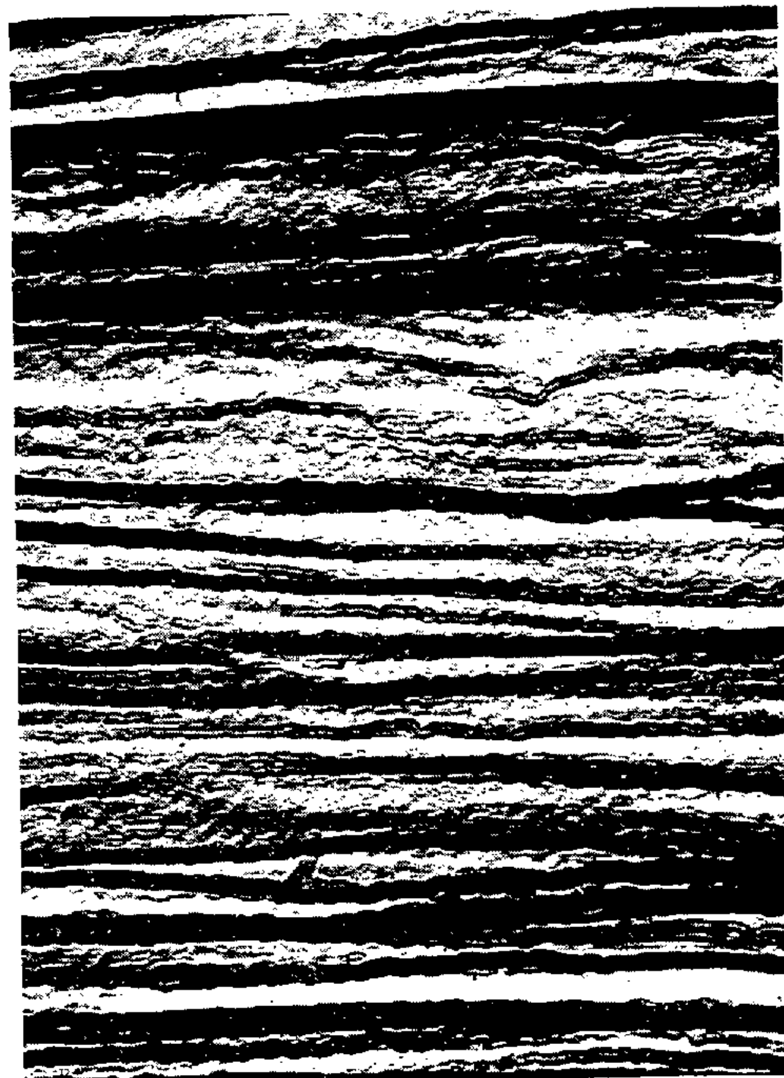


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Étirement d'un film sphérulitique (G × 20 000).

Fig. 5. — Début de la relaxation d'un échantillon étiré (G × 70 000).



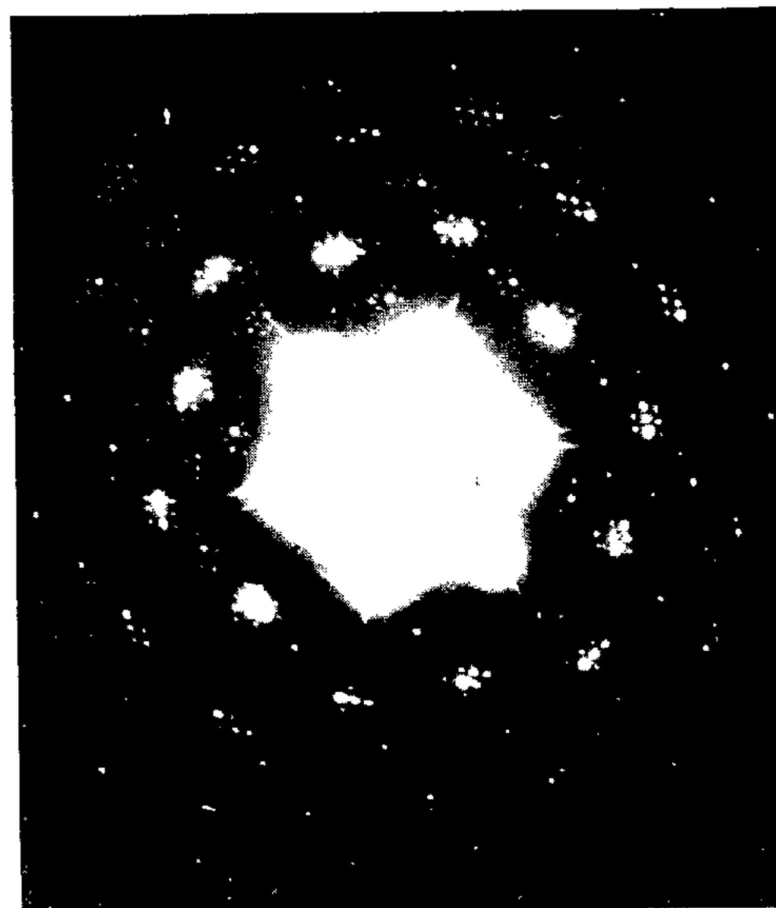


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6 et 7. — Diagrammes de diffraction électronique d'associations de monocristaux de polyéthylène.

leur disposition périodique. Après relaxation totale, c'est-à-dire en fait après recristallisation complète, on observe une nouvelle structure formée de feuillets parallèles à la direction initiale d'étirement. Rappelons en outre ([4]) que le processus de glissement et de fragmentation des lamelles s'accompagne d'une transformation partielle du réseau orthorhombique en deux phases métastables, l'une hexagonale $a = 5{,}2$ Å, l'autre monoclinique $a = 7{,}61$ Å, $b = 5{,}42$ Å, $\gamma = 111°\,30'$.

Il ressort de cette étude que le mécanisme fondamental de cristallisation des polyéthylènes est le repliement régulier des macromolécules sur elles-mêmes, donnant naissance à des microlamelles monocristallines dont les associations, les orientations mutuelles par épitaxie et par mâcle conduisent à des structures morphologiques complexes dont les déformations se font par glissement. Ces édifices cristallins sont d'ailleurs très semblables à ceux donnés par les paraffines; la seule différence étant que les lamelles élémentaires ne sont pas formées de molécules individuelles parallèles mais par un repliement régulier d'une ou plusieurs molécules géantes. Ce repliement s'effectue soit en solution où il peut s'amorcer et préexister avant la cristallisation, soit dans le polymère fondu, où il exige des temps de relaxation assez longs, dépendant fortement de l'histoire thermique et mécanique du polymère ainsi que de sa viscosité de fusion. La phase dite amorphe est due essentiellement aux perturbations apportées à la régularité d'empilement des chaînes, d'une part à l'intérieur des cristaux par la présence de ramifications et principalement de chaînes latérales courtes, d'autre part au voisinage de la surface des lamelles par le phénomène de repliement lui-même.

([1]) C. Sella, *D. E. S.*, Paris, 1956 et *Physikertagung*, Munich, 7 septembre 1956, com. n° 137.

([2]) K. H. Stotks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1753.

([3]) A. Keller, *Phil. Mag.*, 2, sept. 1957, p. 1171.

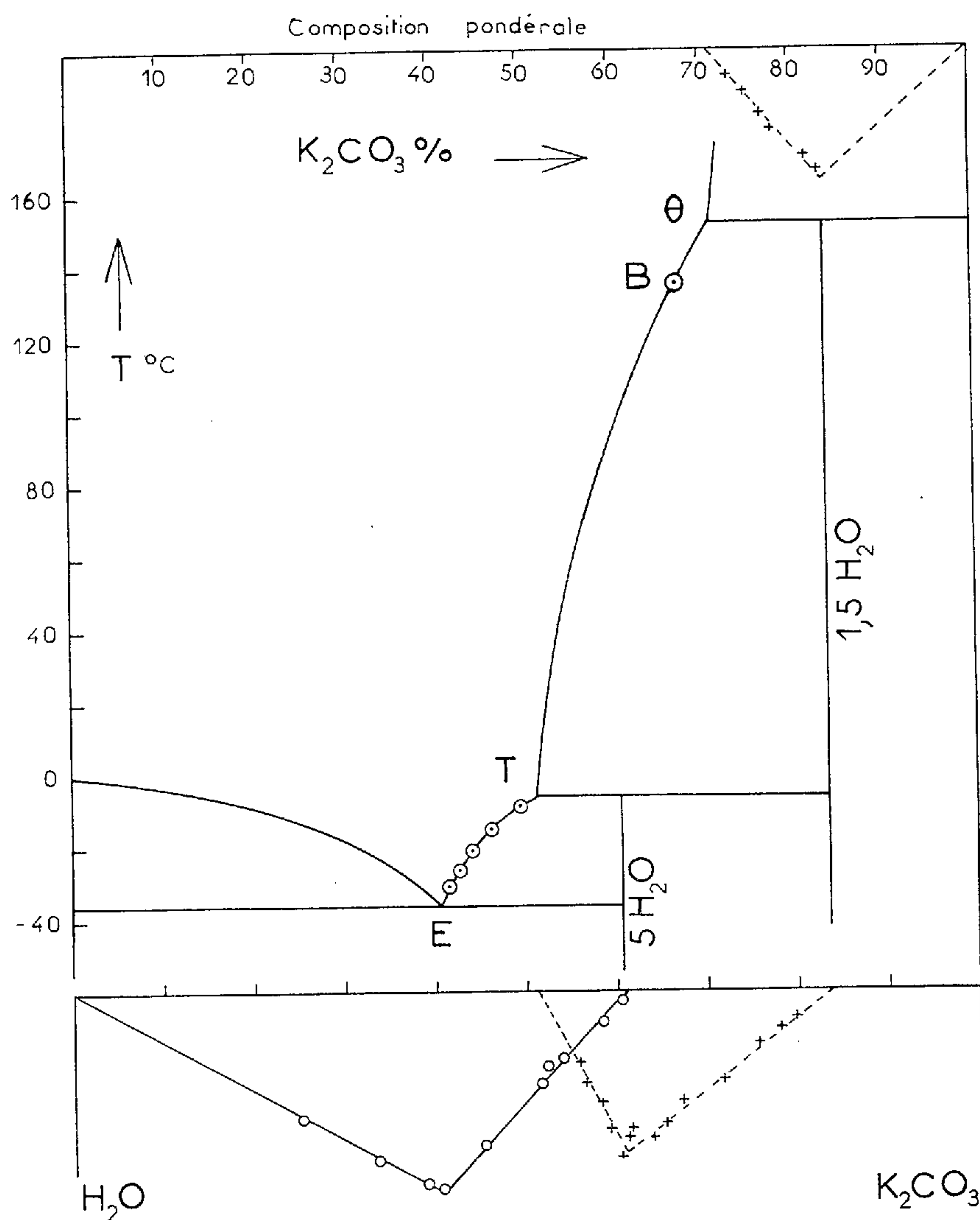
([4]) C. Sella, *Symp. Int. Chim. Macromol.*, Prague, septembre 1957, com. n° 173.

([5]) E. W. Fischer, *Z. Naturforschg.*, 12 *a*, décembre 1957, p. 753.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-carbonate de potassium.* Note de Mme **Luce Carbonnel**, MM. **Roger Cohen-Adad** et **Antoine-Pierre Rollet**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude du binaire $H_2O-K_2CO_3$ a été reprise. Les équilibres stables montrent le dépôt, entre $-36°{,}4$ et $-6°{,}3$, de l'hydrate $K_2CO_3.5H_2O$. Un autre hydrate $K_2CO_3.1{,}5H_2O$ se dépose entre $-6°{,}3$ et $+152°$. Au-dessus, la phase solide est le carbonate anhydre. Les hydrates $6H_2O$ et $2H_2O$ signalés par quelques auteurs n'ont pas été observés.

De nombreux auteurs [notamment (1) à (5)] ont, depuis longtemps, indiqué la solubilité dans l'eau du carbonate de potassium pour tout l'intervalle de température compris entre o et + 135°. Dans ce domaine une seule phase solide est en équilibre avec les solutions. Cette phase a été considérée par les



uns [(3) à (6)] comme étant un dihydrate, les autres [(7) à (9)] lui ont donné la formule $K_2CO_3 . 1,5H_2O$.

Plus récemment Hill et Miller (9) ont observé aux basses températures (en dessous de — 6°) un deuxième hydrate; la branche de liquidus correspondante n'a pas été établie mais tracée *a priori* entre le point d'eutexie glace (— 36°,3) et le point de transition (— 6°,2). Hill a déduit la formule de ce nouvel hydrate : $K_2CO_3 . 6H_2O$ de deux mesures à — 18° dans le ternaire $H_2O—K_2CO_3—KOH$.

Dans le présent travail l'étude du système binaire : $H_2O—K_2CO_3$ a été entièrement reprise et a fourni quelques résultats nouveaux.

L'allure générale du diagramme d'équilibre n'est pas modifiée. Elle a été précisée entre —36° et —6° par les mesures de solubilité qui manquaient jusqu'ici. Elle a été complétée en outre, au-dessus du point d'ébullition normal de la solution saturée (135°,2). Dans cette région l'analyse thermique en tubes scellés fait apparaître une transition stable à 152°. Au-dessus de cette température la phase solide, en équilibre avec les solutions, est le carbonate anhydre. Des équilibres métastables se manifestent aussi dans cette région; ils sont actuellement en cours d'étude.

Les deux hydrates qui interviennent dans les équilibres stables sont : $K_2CO_3.5H_2O$ et $K_2CO_3.1,5H_2O$.

Le premier se dépose entre l'eutexie E et la transition T (*figure*). Hill admettait que cette phase était un hexahydrate. La composition $5H_2O$ nous a été fournie par un ensemble concordant de mesures :

1° étude du Tammann de l'eutexie E (*figure*);

2° étude du Tammann de la transition T (—6°). Cette étude a été conduite, d'une part, en analyse thermique directe et, dans une autre série de mesures, en analyse thermique différentielle;

3° étude détaillée de l'isotherme —12° du ternaire $H_2O—K_2CO_3—KOH$ (méthode des ensembles).

L'hydrate $1,5H_2O$ se dépose entre les transitions T (—6°,3) et θ(+152°). Sa composition a été précisée comme pour l'hydrate précédent :

1° étude du Tammann de la transition T (—6°);

2° étude du Tammann de la transition Θ (+152°);

3° étude de l'isotherme +30° du ternaire $H_2O—K_2CO_3—KOH$. L'isotherme —12° a donné aussi une branche de courbe correspondant à cet hydrate.

Ces résultats d'une grande netteté excluent entièrement la formule $K_2CO_3.2H_2O$ préconisée par quelques auteurs.

Nature.	Température (°C).	Composition pondérale K_2CO_3 (%).	Phases solides.
Eutexie E	—36,4	40,4	Glace + $K_2CO_3.5H_2O$
Branche ET	—30,5	41,58	$K_2CO_3.5H_2O$
	—26,5	42,35	
	—20,7	44,20	
	—15,0	46,40	
	—8,8	49,55	
Transition T	—6,3	51,2	$K_2CO_3.5H_2O$ + $K_2CO_3.1,5H_2O$
Ébullition B	+135,2	67,3	$K_2CO_3.1,5H_2O$
Transition θ	+152	71,2	$K_2CO_3.1,5H_2O$ + K_2CO_3

Dans le tableau ci-devant sont rassemblées les coordonnées de quelques points du diagramme d'équilibre représenté par la figure.

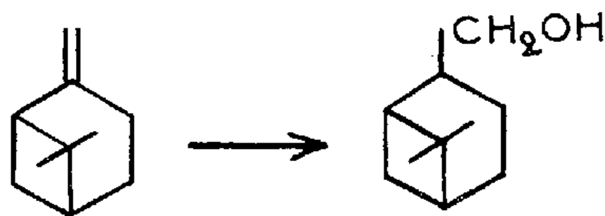
(1) Gerlach, *Z. anal. Ch.*, 26, 1887, p. 459.
(2) Hill, *J. Amer. Soc.*, 49, 1927, p. 968 et 52, 1930, p. 3815.
(3) Iljnski, *J. Russ. Ges.*, 54, 1923, p. 43.
(4) Poggiale, *Ann. Chim. Phys.*, (3), 8, 1843, p. 468.
(5) Applebey et Leishman, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1605.
(6) Lescoeur, *Ann. Chim. Phys.*, (7), 9, 1896, p. 540.
(7) Marignac, *Ann. Mines*, (5), 12, 1857, p. 54.
(8) Forcrand, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 1732.
(9) Hill et Miller, *J. Amer. Soc.*, 49, 1927, p. 673.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du diborane sur les monoterpènes.* Note (*) de M. **Raymond Dulou** et Mme **Yvonne Chrétien-Bessière**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons fait réagir le diborane sur des monoterpènes possédant le groupe $CH_2=C\langle$ et avons obtenu, après traitement à l'eau oxygénée en milieu alcalin, les alcools primaires saturés correspondants.

Durant ces dernières années, on a étudié l'action du diborane sur des doubles liaisons primaires-secondaires et bisecondaires qui permet d'obtenir les alcools primaires ou secondaires.

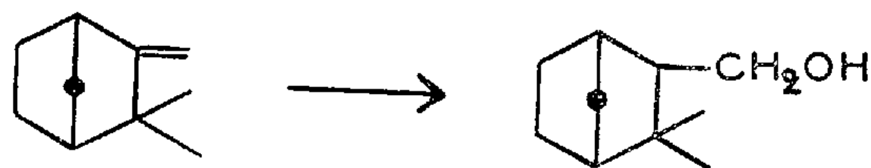
Nous avons essayé d'appliquer cette méthode (1), (2) à des monoterpènes possédant le groupe $CH_2=C\langle$. Après action du diborane sur du nopinène, $[\alpha]_j - 18°,9$, et évaporation du solvant (tétrahydrofuranne); il reste des cristaux incolores d'alcoylborane qui prennent à l'air un aspect laiteux. Après traitement par l'eau oxygénée en milieu alcalin et extraction on obtient le myrtanol avec un rendement moyen de 75 % (à partir du borohydrure de sodium utilisé pour produire le diborane).



$É_{18}$ 124°; 3.5-dinitrobenzoate, F 75°; phtalate acide, F 110-111°; $[\alpha]_j - 24°,15$. [Zacharewicz a donné les constantes suivantes (3) : myrtanol trans, $É_{22}$ 127°; phtalate acide, F 109°. Myrtanol cis, $É_{26}$ 128°; phtalate acide, F 125°].

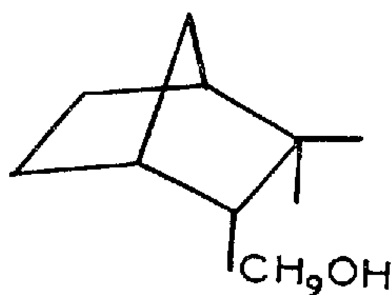
En opérant de même avec du camphène, $[\alpha]_j + 82°$ (5 % dans l'alcool),

nous obtenons d'abord l'alcoylborane cristallisé, puis le camphanol avec un rendement moyen de 72 à 78 % par rapport au borohydrure de sodium.



$É_{22}$ 122°; $[\alpha]_j$ — 5°,6, $[\alpha]_v$ — 6°,6, $[\alpha]_i$ — 12° (5 % dans l'alcool); F 76-78°, après purification par le phtalate acide [litt. (4), (5), endo 81°, 83°; exo 63°, 68°]; phtalate acide, F 138-140° (litt. endo 143-144°; exo 154°); phtalate neutre, F 96-97° (litt. endo 101-102°; exo 96-98°); *p*-nitrobenzoate, F 86° (litt. endo 89°, 93°; exo 103°).

Nous concluons de ceci que la réaction nous donne surtout l'isomère endo.



Nous avons voulu voir également si la réaction du diborane serait spécifique sur la double liaison primaire-tertiaire du limonène. En fait, en utilisant les réactifs dans des proportions correspondant à l'action sur une double liaison, nous récupérons du limonène et nous obtenons à côté de l'alcool, $É_{20}$ 120-125° (indice d'acétyle et infrarouge), une certaine quantité de glycol, $É_{20}$ 170-175° (indice d'acétyle et infrarouge). Rendements respectifs 44 et 28 % par rapport au limonène ayant réagi.

De plus amples détails paraîtront dans une autre revue. Nous compléterons alors cette étude en parlant de l'action du diborane sur l'undécylénate de méthyle qui nous a fourni du glycol 1-11 à côté de l'alcool-ester, et de l'action du diborane sur des acétyléniques qui nous a déjà donné des résultats intéressants.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, p. 5694.
(2) H. C. Brown et B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.*, 1957, p. 1136.
(3) W. S. Zacharewicz, *Thèse d'Université*, Paris, 1935.
(4) K. Alder et W. Roth, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 90, 1957, p. 1830.
(5) W. Huckel, H. Schultz, *Ann. Chem.*, 575, 1951, p. 32.

(*École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dichlorocyclohexanones.* Note de MM. **Albert Kirrmann**, **Michel Vilkas** et **Dang-Quoc-Quan**, présentée par M. Marcel Delépine.

On prépare et l'on décrit deux dichlorocyclohexanones isomères, nettement définies, le composé à structure symétrique cis (I) et celui à atomes de chlore géminés (II). On montre leur isomérisation dans le sens (II) → (I). La déchlorhydratation est facile, surtout pour (II), et conduit d'emblée au phénol. L'action du réactif de Brady à froid sur (I) donne la dinitrophénylhydrazone dichlorée, sur (II) l'osazone.

Les produits de chloruration de la cyclohexanone sont très incomplètement connus. Par substitution directe, Meyer (1) a obtenu une dichlorocyclohexanone liquide, dont il extrait une fraction cristallisée, F 72°, à laquelle il attribue sans preuve la structure d'une dichloro-2.6 cyclohexanone (I). Ce résultat a été mis en doute par Corey et Burke (2), qui décrivent un dérivé non cristallisable, obtenu par chloruration de l'acide cyclohexanone α-carboxylique. Ce doit être le dérivé dichloré en 2.2 (II). Aucun dérivé fonctionnel de ces cétones n'a été signalé. Des auteurs postérieurs citent des dichlorocyclohexanones sans apporter de précisions nouvelles sur leur structure (3).

Nous avons repris l'étude de ces composés en précisant d'abord leur préparation. Les meilleurs résultats ont été obtenus par attaque de la cyclohexanone, ou mieux de la monochloro cyclohexanone, par le chlorure de sulfuryle dans le chlorure de méthylène à 15°, suivant une technique voisine de celle de Stevens (4) et généralisée par Riehl (5). En opérant en présence de dioxanne, on obtient, parmi d'autres produits isolables, une fraction principale liquide, identifiée par son spectre infrarouge avec le produit de Corey, que nous avons également préparé par sa méthode, et pour laquelle nous confirmons la structure (II).

La même chloruration nous fournit une faible quantité d'un isomère, séparable du premier par distillation. Cette fraction cristallise et fond, après purification, à 72°. Nos observations et les analyses confirment pour elle la structure (I) de Meyer, et nous lui attribuons la configuration cis. Voici les données relatives à ces deux composés :

(I) (II) (III) (IV)

	$É_{0,2}$ (°C).	F (°C).	d^{15}.	n^{15}.	Absorption ultraviolette, alcool λ(mμ).	ε.	Absorption infrarouge (CCl_4) (cm^{-1}).	DNPH (*) (°C).
(I).....	82–83	72	–	–	272	35	1 787, 1 751	131
(II).....	53–54	20	1,2996	1,4969	290	44	1 744	220 (**)

(*) Dinitro-2.4 phénylhydrazone; (**) Dinitroosazone.

La structure de (II), rendue probable par la préparation de Corey, est confirmée par son point d'ébullition, qui doit être plus bas pour l'isomère aux atomes de chlore géminés. Son spectre ultraviolet, si l'on admet la règle de Cookson [6], doit indiquer un déplacement faiblement bathochrome par rapport à la cyclohexanone (λ_{max} 282 mμ), puisque l'effet d'un atome de chlore axial l'emporte sur l'autre, équatorial. L'infrarouge donne une seule fréquence de carbonyle, correspondant à une seule conformation possible. Une dernière confirmation est apportée par la polarographie. C'est pour la forme aux halogènes géminés qu'on prévoit la réduction la plus facile. Ces mesures feront l'objet d'une publication ultérieure.

Pour le dichlorure (I), on prévoit deux isomères géométriques. Dans la forme trans, les halogènes sont, comme dans l'isomère géminé, l'un axial, l'autre équatorial. Leurs fréquences ultraviolettes et infrarouges ne doivent donc guère changer. Or, on observe un effet hypsochrome dans l'ultraviolet et une augmentation de fréquence dans l'infrarouge. On doit en conclure à une structure cis. Celle-ci est possible sous deux conformations, diéquatoriale et diaxale. On observe effectivement deux fréquences infrarouges en solution dans CCl_4. Enfin, le point de fusion élevé confirme la symétrie de la molécule, qui correspond à la forme cis, comme dans le cas des dibromocyclohexanones [7].

Les deux isomères ne sont pas également stables. Par chauffage en milieu acide, de préférence dans la diméthylformamide contenant du gaz chlorhydrique dissous à environ 1 mole/l, on transforme l'isomère géminé (II) en symétrique cis (I) avec un rendement d'environ 45 %, en présence d'autres produits isolables. La réaction est pratiquement irréversible. De pareilles migrations d'halogène ont été observées dans les bromocétones [8], mais semblent être rares dans les dérivés chlorés.

Dans l'intention de retrouver la chlorocyclohexanone (III) signalée par Corey [2], nous avons essayé d'enlever une molécule d'acide chlorhydrique au dichlorure (II). Aucun de nos nombreux essais ne nous a permis d'isoler un produit monochloré. Sous l'action de la collidine, la perte de chlore est totale. Même par le chlorure de lithium dans la diméthylformamide [9], on obtient du phénol avec un rendement de 45 % à côté d'une certaine quantité de dichlorocétone (I). L'isomérisation, en milieu acide, provoque elle aussi, mais accessoirement, une formation de phénol.

Cette déchlorhydratation par le chlorure de lithium, assez facile avec l'isomère géminé (II), l'est moins avec le symétrique (I.) Dans les mêmes conditions expérimentales, le rendement en phénol n'atteint que 8 %. Il n'est donc pas permis de penser que l'élimination de HCl soit précédée d'une isomérisation dans le sens (II) $\rightarrow$ (I), bien que le composé (I) fasse plus

naturellement prévoir la formation d'une cyclohexadiénone comme (IV), spontanément transformable en phénol par prototropie.

La différence entre les deux isomères se manifeste plus nettement encore dans la formation de dinitro-2.4 phénylhydrazones.

Avec le réactif de Brady à froid, on peut isoler une dinitrophénylhydrazone normale, dichlorée, pour le composé symétrique (I). Pour le dichlorure géminé, par contre, sa moins grande stabilité, que nous avons déjà mise en évidence dans l'isomérisation et dans la déchlorhydratation, se traduit par une hydrolyse et la formation de l'osazone de la cyclohexadione-1.2 [10].

Il reste à isoler et à étudier le troisième isomère, la dichloro-2.6 cyclohexanone trans. Nous espérons pouvoir la décrire prochainement.

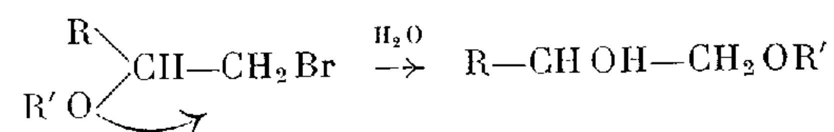
(1) R. E. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 1291.
(2) E. J. COREY et B. J. BURKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5418.
(3) J. C. PARIAUD et C. ROUSSON-PERRUCHE, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 185.
(4) C. L. STEVENS, E. FARKAS et B. GILLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2695.
(5) J. J. RIEHL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1321.
(6) C. W. BIRD, R. C. COOKSON et S. H. DANDEGAONKER, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3675.
(7) E. J. COREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3297.
(8) C. W. P. CROWNE, R. M. EVANS, G. F. H. GREEN et A. G. LONG, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4351.
(9) R. P. HOLYSZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4432.
(10) H. ADKINS et A. G. ROSSOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3836.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Agrandissement de cycle par hydrolyse de dérivés de l'alcool tétrahydrofurfurylique.* Note de M. **DIDIER GAGNAIRE**, présentée par M. Marcel Delépine.

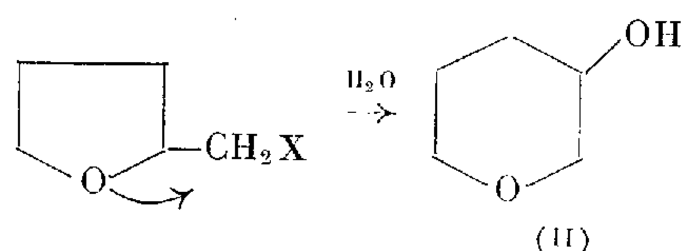
L'hydrolyse du bromure ou du tosylate de l'alcool tétrahydrofurfurylique conduit, à côté de l'alcool normal, à l'obtention par agrandissement de cycle du 3-hydroxytétrahydropyranne. Une préparation indépendante de ce dernier permet son identification.

La migration partielle du groupement alcoxy a été démontrée dans l'hydrolyse par l'eau pure des bromo-1 alcoxy-2 alcanes [1] :

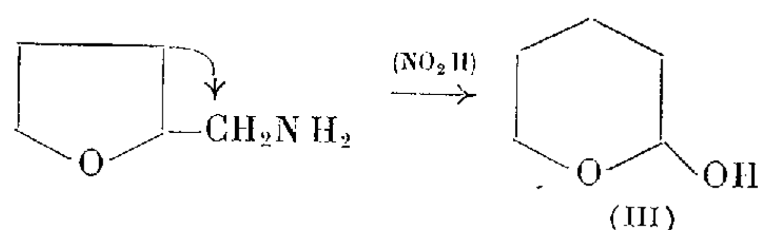


Dans le cas des dérivés de l'alcool tétrahydrofurfurylique (I), une transposition analogue au cours de l'hydrolyse doit conduire à un agrandisse-

ment de cycle, avec migration de la liaison carbone-oxygène, et obtention du 3-hydroxy tétrahydropyranne (II) :

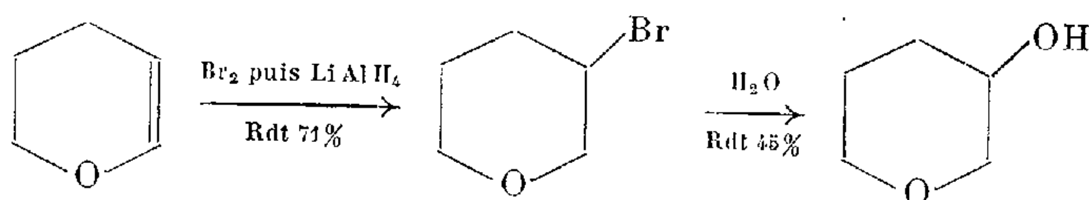


L'étude qui suit montre qu'il en est bien ainsi, les alcools (I) et (II) se formant dans des quantités voisines. Ce résultat montre une grande différence entre la solvolyse et la désamination nitreuse. En effet, dans ce dernier cas, il y a aussi agrandissement de cycle ([2]), mais migration de la liaison carbone-carbone et obtention du 2-hydroxy tétrahydropyranne (III) :



Ce résultat a d'ailleurs été étendu au cas où le cycle contient un atome de carbone de plus ([3]).

Préparation de l'alcool (II). — Les caractéristiques de cet alcool n'étant pas connues, son identification demande une préparation directe. Elle a été réalisée suivant le schéma suivant :



La dernière étape ne donne pas de bons rendements. En effet, la réaction du brome est très fortement diminuée par la présence de l'effet inductif de l'oxygène. Le bromure reste donc pratiquement inaltéré dans les conditions normales de passage par exemple à l'acétate, et des conditions plus brutales conduisent à une débromhydratation ou une polymérisation. La solution finalement adoptée est le chauffage en tubes scellés avec de l'eau pure. La température d'ébullition de l'alcool (II) est 88° sous 18 mm.

Identification et dosage des produits de l'hydrolyse du bromure de tétrahydrofurfuryle. — La chromatographie gazeuse sur colonne de polyéthylène glycol sur brique permet la séparation complète des alcools (I) et (II). Les premiers essais ont été effectués à partir du bromure : la formation des deux alcools est démontrée par l'identité des temps de rétention à la chromatographie, et confirmée par l'identité des bandes obtenues à l'infrarouge entre les composés purs et les produits d'hydrolyse séparés par chro-

matographie. Le tableau suivant montre quelles ont été les bandes utilisées à cette comparaison.

Composé.	Bandes infrarouges (μ).					
(I) [cycle tétrahydrofuranne]—CH_2OH	(9,6)	10,2	10,85	12,30	–	–
(II) [cycle tétrahydropyranne]—OH	(9,2)	10,05	10,38	10,95	11,50	12,47

Le dosage des deux alcools a été effectué par la mesure du rapport des aires des pics des chromatogrammes, après étalonnage à l'aide des composés purs, et conduit au résultat suivant :

Alcool tétrahydrofurfurylique : 58 %;

3-hydroxy tétrahydropyranne : 42 %.

L'absence de 2-hydroxy tétrahydropyranne (III) ne peut pas être démontrée par chromatographie gazeuse, ce composé ne donnant aucun pic dans les conditions d'emploi utilisées. Mais le produit d'hydrolyse ne colore pas le réactif de Schiff, tandis que l'alcool (III), forme cyclisée d'un aldéhyde, le colore immédiatement.

Hydrolyse du tosylate de l'alcool tétrahydrofurfurylique. — Les résultats qui précèdent ont surtout une valeur théorique, car effectuées sur de très petites quantités de bromure. Pour permettre d'opérer sur des quantités plus importantes, on a substitué le tosylate au bromure, ce qui présente les avantages suivants :

— facilité plus grande de préparation et de purification, le tosylate étant solide;

— possibilité d'opérer l'hydrolyse à reflux (au lieu des tubes scellés), à des concentrations plus fortes. Dans des conditions identiques, le bromure conduit à une forte proportion de produits polymérisés non isolables.

Les produits d'hydrolyse du tosylate peuvent être séparés par une seule distillation, par exemple à l'aide d'une colonne à bande tournante, les points d'ébullition étant les suivants :

Alcool tétrahydrofurfurylique : 79° sous 18 mm (environ 40 %);

3-hydroxy tétrahydropyranne : 88° sous 18 mm (environ 60 %).

Les spectres infrarouges des fractions de distillation permettent de confirmer à nouveau la nature des produits de la réaction, et de démontrer l'absence de 2-hydroxy tétrahydropyranne (en particulier absence de bandes à 8,35 et 8,90 μ).

(1) D. Gagnaire, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1732.

([2]) N. V. Williams, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Classe sc. math. nat., 1931, p. 1117.
([3]) J. Colonge et P. Corbert, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2144.

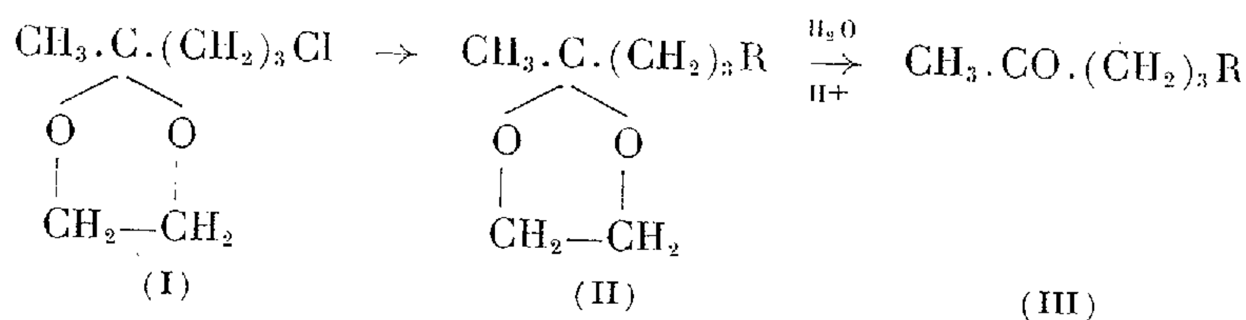
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la chloro-5 pentanone-2; application à la préparation de cétones γ-éthyléniques.* Note de MM. **Henri Normant** et **Claude Feugeas**, présentée par M. Marcel Delépine.

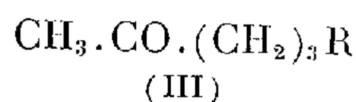
Le cétal cyclique de la chloro-5 pentanone-2 permet de réaliser des substitutions nucléophiles normales.
Il fournit aussi, avec un rendement élevé, un magnésien au sein du tétrahydrofuranne. On en décrit diverses applications, notamment la préparation de cétones γ-éthyléniques.

La chloro-5 pentanone-2, aisément accessible, nous a conduits à reprendre une étude commencée par l'un de nous ([1]). Les substitutions nucléophiles normales n'y sont possibles qu'après blocage du groupement carbonyle.

Mieux que les acétals, le cétal cyclique (I) se prête à de nombreuses transformations. Un réactif nucléophile conduit à (II), d'où l'on passe à (III), par hydrolyse acide



Nous avons ainsi préparé les dérivés suivants :



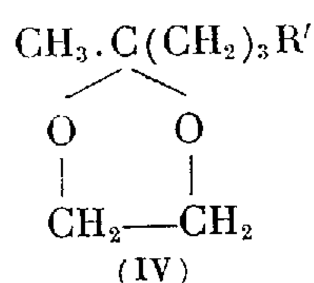
Réactif.	R.	É/p.	d_4^t.	n_D^t	Rdt (%).
CNNa	CN	126/15	1,035/20	1,4450/20	65
$H_2O(O\bar{H})$	OH	105/20	–	1,441 /20	32 (*)
C_2H_5ONa	OC_2H_5	90-91/14	–	1,430 /20	70
CH_3COOK	$OCOCH_3$	133/14	1,063/20	1,437 /20	72

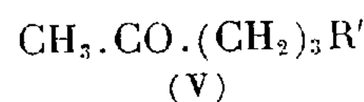
(*) Il se fait des quantités importantes de méthyl-2.Δ_2 dihydrofuranne.

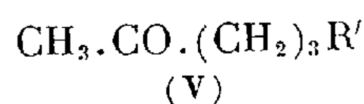
Le cétal (I) réagit difficilement sur le magnésium dans l'éther chaud et le rendement en magnésien ne dépasse pas 42 % ([2]). Au contraire, en milieu ThF, nous avons observé une réaction aisée à froid : le rendement en organo-métallique dépasse 90 %.

Celui-ci a été opposé à divers réactifs. Il a fourni les cétals (IV) après hydro-

lyse à $ClNH_4$ et les composés cétoniques (V) après hydrolyse acide.



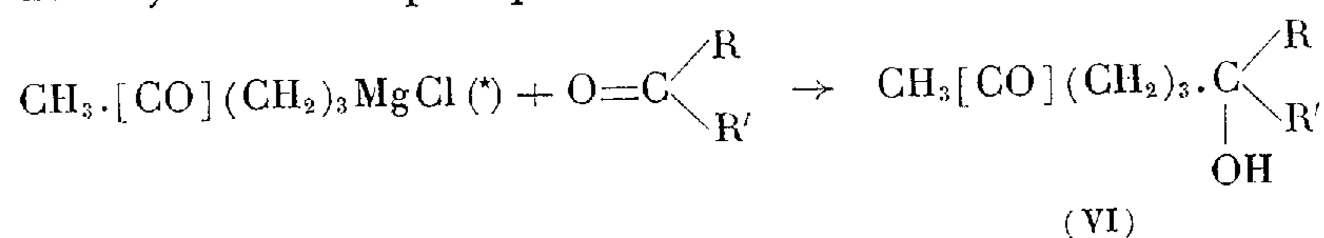


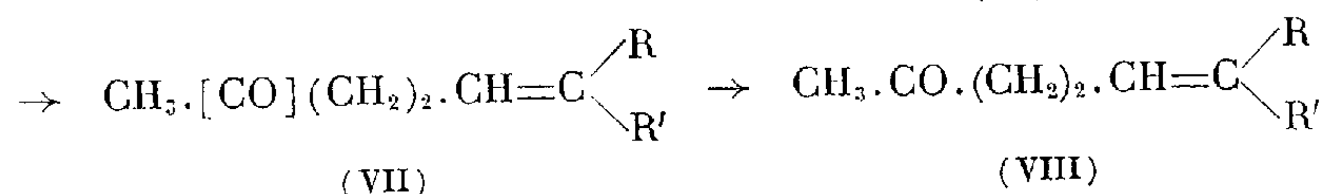


Réactif.	R.	É/p.	d_4^t.	n_D^t.	2.4-DNPH F (°C).	Rdt (%).
H_2O..............	H	101/760	0,814/20	1,389 /20	143	80
$SO_4(CH_3)_2$.........	CH_3	127/760	0,830/20	1,400 /20	109	88
$ClCH_2.CH{=}CH_2$...	$CH_2.CH{=}CH_2$	60/13	0,875/20	1,4340/20	60	85
$C_6H_5.CN$..........	$CO.C_6H_5$	F 65°	–	–	–	70
$p.CH_3.C_6H_4CN$....	$CO.C_6H_4.CH_3$	F 92°	–	–	–	72
CO_2..............	COOH	F 13°	–	–	–	65 (*)

(*) Préparé aussi par hydrolyse de la cyano-5 pentanone-2 précédente.

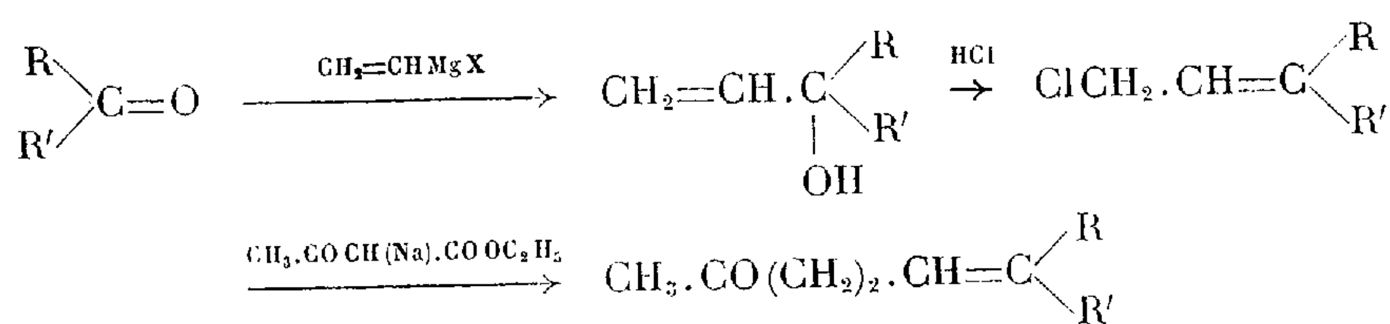
Son action sur les cétones R.CO.R′ (aliphatiques ou cycliques) est particulièrement intéressante. On accède ainsi à une cétone à 5 C, de plus, justiciable du même traitement. Ceci permet d'édifier, dans de bonnes conditions, par étapes de 5 C, la série terpénique.





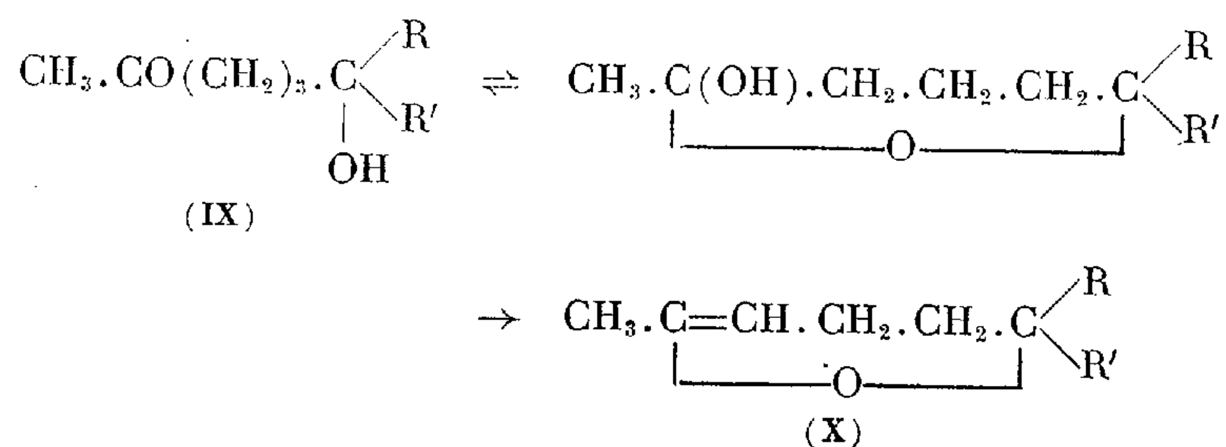
(*) Le symbole [CO] désigne C<O.CH₂ | O.CH₂

La double liaison de (VIII) est principalement en γ comme il résulte de la comparaison des spectres infrarouges des cétones obtenues (et des points de fusion de leurs 2.4-DNPH) et de ceux des cétones préparées selon Ruzicka mais par l'emploi des magnésiens vinyliques ([3])



Il est cependant essentiel que le cétol (IX) ne se forme pas car il conduit au

dihydropyrannique (X)



Ceci peut se produire par distillation lente de (VI) sous le vide de la trompe, ou par hydrolyse acide, ce qu'on évite en décomposant par $ClNH_4$ et distillant sous bon vide ($\leqq$ 1 mm).

On passe de (VI) à (VII), sans désacétalisation, au moyen d'un mélange $POCl_3$, pyridine; puis à (VIII) en milieu acide.

La transformation globale (I) → (VIII) se fait avec un rendement voisin de 50 %.

Voici diverses cétones obtenues selon ce processus :

Cétone condensée.	Cétone obtenue.	É/p.	n_D^t.	d_4^t.	2.4-DNPH.
Acétone	Méthyl-6 heptène-5 one-2	65/20	1,441/20	0,882/20	F 81°
Butanone-2	Méthyl-6 octène-5 one-2	68–72/14	1,444/20	0,881/19	F 54°
Méthyl-4 pentanone-2	Diméthyl-6.8 nonène-5 one-2	103/19	1,448/19	0,845/20	Huile
Heptanone-2	Méthyl-6 undécène-5 one-2	123/15	1,448/20	0,892/19	»
Heptanone-3	Éthyl-6 décène-5 one-2	105–8/1	1,453/20	0,891/20	»
Cyclopentanone	Cyclopentylidène-5 pentanone-2	74/14	1,473/20	0,946/20	F 87°
Cyclohexanone	Cyclohexylidène-5 pentanone-2	114/18	1,479/20	0,943/20	F 56°
Méthylhepténone	Diméthyl-6.10 undécadione-5.9 one-2	146/15	1,469/19	0,882/19	–
Méthylheptanone	Diméthyl-6.10 undécène-5 one-2	107/3	1,456/19	0,847/19	–

(1) H. Normant, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1358 et 1942.

(2) J. D. Cawlay, Brevet anglais n° 728 446 (20 avril 1955).

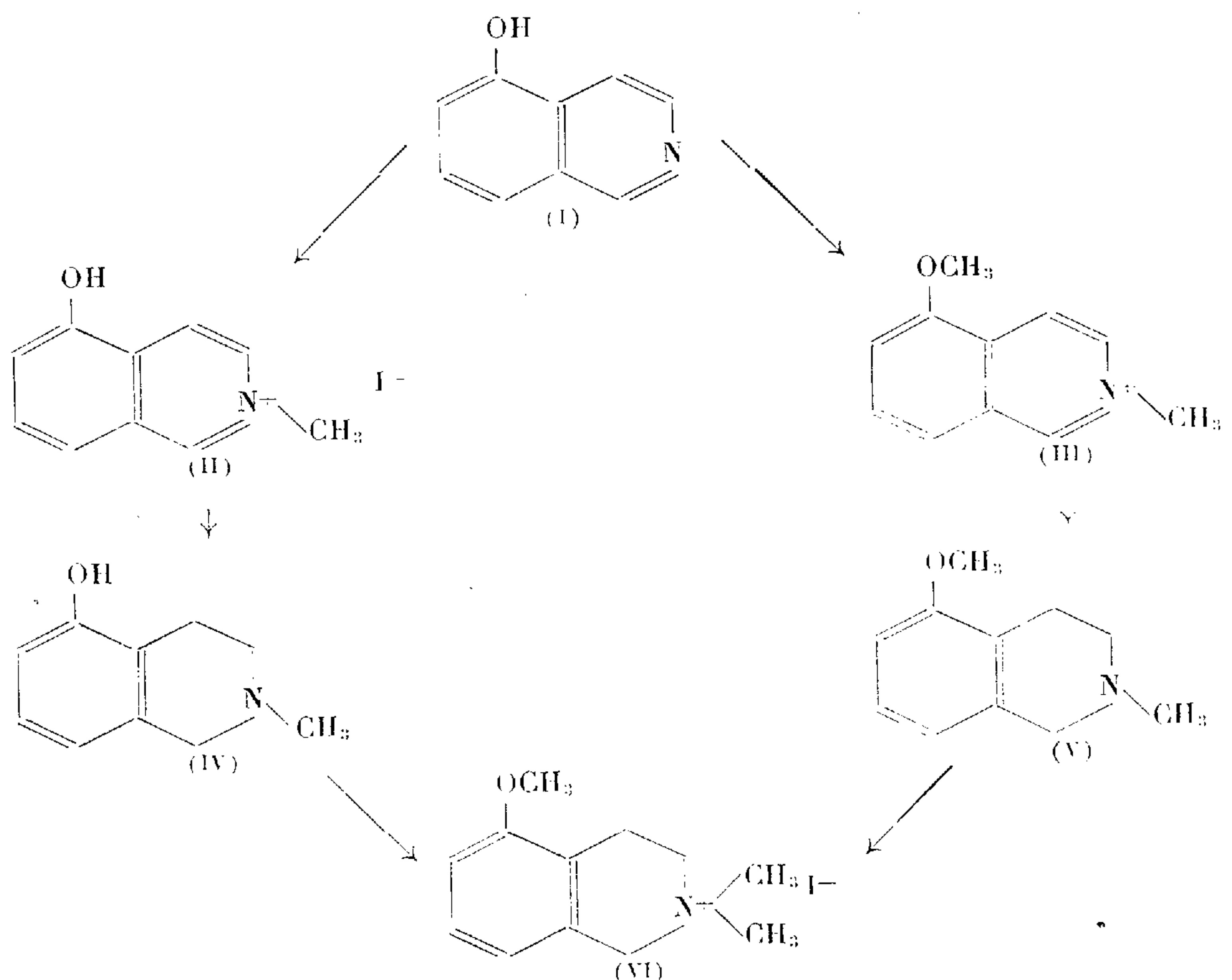
(3) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 314.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de quelques dérivés de la* N-*méthyl tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine*. Note (*) de M. **Xavier Lusinchi**, Mme **Simone Durand** et M. **Raymond Delaby** †, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Préparation à partir de l'isoquinoléine de la N-méthyl hydroxy-5 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine et de son éther méthylique et, à partir de l'alcool phényl-2 éthylique, de la N-méthyl amino-7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine.

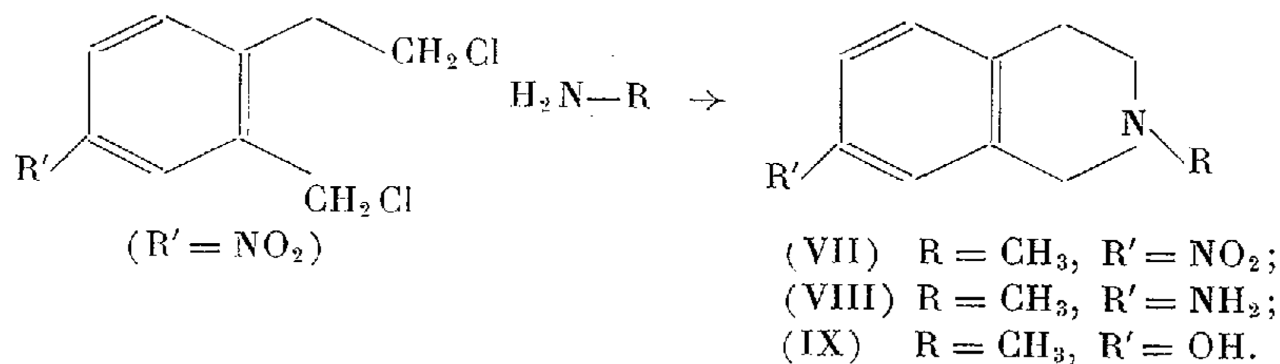
N-*méthyl hydroxy*-5 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine et* -N*méthyl méthoxy*-5 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine*. — La matière première utilisée est l'hydroxy-5 isoquinoléine (I) préparée selon Kœlsch [1] à partir de l'isoquinoléine par sulfonation suivie d'une fusion alcaline



En traitant le phénol (I) en solution alcoolique par un excès d'iodure de méthyle à reflux, on obtient le sel d'ammonium quaternaire correspondant (II). Si la réaction est effectuée sur le dérivé sodé du phénol, préparé par action de l'éthanolate de sodium, on a simultanément méthylation à l'oxygène et formation d'un ammonium quaternaire. On obtient de cette façon l'iodure de N-méthyl hydroxy-5 isoquinoléinium (II, F 246-247°, Rdt 84 %), et l'iodure de N-méthyl méthoxy-5 isoquinoléinium (III, F 197-198°, Rdt 81 %). Le cycle pyridinique de ces deux composés est

facilement tétrahydrogéné par action du borohydrure de sodium dans le méthanol additionné de 10 % d'eau, selon les indications données par Mirza [2] pour la réduction de l'iodure de N-méthyl isoquinoléinium. Cet auteur a établi qu'en milieu anhydre la réduction s'arrête au stade dihydro-1.2, alors qu'en présence d'eau on obtient un composé tétrahydrogéné-1.2.3.4. On prépare par cette méthode la N-méthyl hydroxy-5 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (IV, F 187°, Rdt 84 %; chlorhydrate F 262°) et la N-méthyl méthoxy-5 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (V, chlorhydrate F 228-229°, Rdt pour le chlorhydrate 73 %). Nous avons vérifié, en appliquant les méthodes données au début de ce paragraphe pour l'action de l'iodure de méthyle, que les composés (IV) et (V) conduisent au même sel d'ammonium quaternaire, iodure de N-diméthyl méthoxy-5 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléinium (VI, F 239°). Les deux composés obtenus sont identiques, ils ont même point de fusion, même point de fusion mélangé et des spectres infrarouges exactement superposables.

N-*méthyl amino*-7 *tétrahydro*-1.2.3.4 *isoquinoléine*. — Beeby et Mann ont préparé en 1949 [3] un certain nombre de nitro-7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines par condensation d'une amine primaire avec le nitro-5 (chloroéthyl-2')-2 chlorure de benzyle. Ce dernier composé est obtenu à partir de l'alcool phényl-2 éthylique par remplacement de l'hydroxyle par un atome de chlore, nitration en para, puis chlorométhylation en ortho de la chaîne latérale.



Cette réaction appliquée à la méthylamine permet d'obtenir la N-méthyl nitro-7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (VII, F 57°, iodométhylate, F 207°; picrate F 185° *d*). Le dérivé dichloré étant très vésicant sa manipulation a été réduite au minimum en le faisant agir à l'état brut sur une solution hydroalcoolique de monométhylamine à la température ambiante. Le rendement calculé à partir du chloro-1 paranitrophényl-2 éthane, c'est-à-dire pour l'ensemble des réactions de chlorométhylation et de cyclisation est de 48 %. Ce rendement est le meilleur obtenu pour un certain nombre d'essais effectués à partir du dérivé chloré préalablement purifié, la solution hydroalcoolique de diméthylamine étant dans certains cas remplacée par une solution benzénique. Le dérivé nitré (VII) réduit en solution alcoolique, par l'hydrogène en présence de platine Adams conduit au dérivé aminé correspondant (VIII, $É_{20}$ 178-180°, F 95°, Rdt 90 %,

dérivé monobenzoylé F 158°). Par diazotation de cette amine et décomposition du sel de diazonium en milieu sulfurique on obtient la N-méthyl hydroxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (IX, F 174°, Rdt 76 %). Ce produit a déjà été décrit par Pyman et Remfry qui signalent un point de fusion de 170-172° (4).

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) C. F. KOELSCH et N. F. ALBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2095.

(2) R. MIRZA, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4400.

(3) M. H. BEEBY et F. G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1799.

(4) F. L. PYMAN et F. G. P. REMFRY, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1605.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude préliminaire de la structure cristalline du bichlorhydrate de pipérazine hydraté.* Note (*) de M. **CLAUDE RÉRAT**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le bichlorhydrate de pipérazine hydraté $C_4H_{10}N_2$, 2 ClH, H_2O, appartient au groupe de recouvrement n° 15 : A 2/*a*. La maille a pour paramètres : $a_0 = 13{,}50$ Å ± 0,05 Å ; $b_0 = 6{,}34$ Å ± 0,05 Å ; $c_0 = 10{,}21$ Å ± 0,05 Å ; $\beta = 107°30' \pm 40'$. Elle contient 4 mol.

Le bichlorhydrate cristallise en aiguilles par refroidissement de sa solution chlorhydrique saturée.

L'étude radiocristallographique a été effectuée au moyen d'une chambre de Weissenberg de 240 mm de circonférence, en utilisant le rayonnement filtré d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha_1 = 1{,}5405$ Å).

Le cristal appartient au système monoclinique ; l'allongement a lieu suivant l'axe *a*.

L'angle β a été mesuré sur les diagrammes à partir des distances entre deux rangées $[h00]$ et $[00l]$: $\beta = 107°30' \pm 40'$.

Les arêtes de la maille ont été calculées à partir des distances réticulaires des plans $(h00)$, $(0k0)$ et $(00l)$ d'indices élevés :

$$a_0 = 13{,}50 \text{ Å} \pm 0{,}05 \text{ Å} ;$$
$$b_0 = 6{,}34 \text{ Å} \pm 0{,}05 \text{ Å} ;$$
$$c_0 = 10{,}21 \text{ Å} \pm 0{,}05 \text{ Å}.$$

L'étude des extinctions systématiques du réseau réciproque ne permet pas d'établir sans ambiguïté la nature du groupe de recouvrement. Les réflexions observées sont en effet :

(hkl), $k + l = 2n$;
$(0kl)$, $(k + l) = 2n$;
$(h0l)$, $h = 2n$ $(l = 2n)$;
$(hk0)$, $k = 2n)$;
$(h00)$, $(h = 2n)$;
$(0k0)$, $(k = 2n)$;
$(00l)$, $(l = 2n)$.

Ce sont les réflexions des groupes n° 9 : A*a*, et n° 15 : A 2/*a*.

La maille contient 4 mol, ce qui correspond à une densité théorique : $d_c = 1,41 \pm 0,01$, en accord avec la densité mesurée :

$$d_m = 1,42 \pm 0,02.$$

Les diagrammes de Fourier-Patterson et Fourier-Bragg (projections suivant les axes *a* et *b*) ont permis de préciser le groupe de recouvrement : il s'agit du groupe holoèdre A2/*a*.

Les huit groupements d'atomes C_2H_5N, ClH sont en position générale, deux à deux symétriques par rapport aux centres de symétrie. La structure en chaise de la pipérazine est très clairement mise en évidence sur les diagrammes.

Les 4 mol d'eau sont situées sur les axes binaires.

Le calcul des positions atomiques est actuellement en cours.

(*) Séance du 2 juin 1958.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure des Hauts Plateaux méridionaux marocains.*
Note de M. **René Medioni**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans ce secteur affleurent des terrains secondaires et tertiaires de faciès néritiques, lagunaires ou continentaux. Structuralement, c'est un ensemble d'ondulations de faible amplitude, dominé par les vastes zones anticlinales de Tendrara et du Chott Tigri, et où commence à se dessiner une tectonique cassante en « graben ».

Déjà parcourus il y a trente ans par P. Russo [1], les Hauts Plateaux marocains continuent vers l'Ouest, ceux de l'Algérie. Le chaînon des Trarit les divise en Hauts Plateaux septentrionaux et Hauts Plateaux méridionaux [2].

Les formations qui affleurent dans cette dernière zone, que j'étudie depuis un an, sont les suivantes de bas en haut :

1° calcaires et dolomies des Hauts Plateaux : équivalent latéral des marnes et calcaires bajociens de la fosse du Haut-Atlas [3];

2° calcaires et marnes à Oursins et Brachiopodes d'âge controversé, mais que, pour l'instant, je rattache au Bathonien;

3° conglomérats et grès infracénomaniens discordants sur les terrains précédents;

4° marnes bariolées à gypse du Cénomanien;

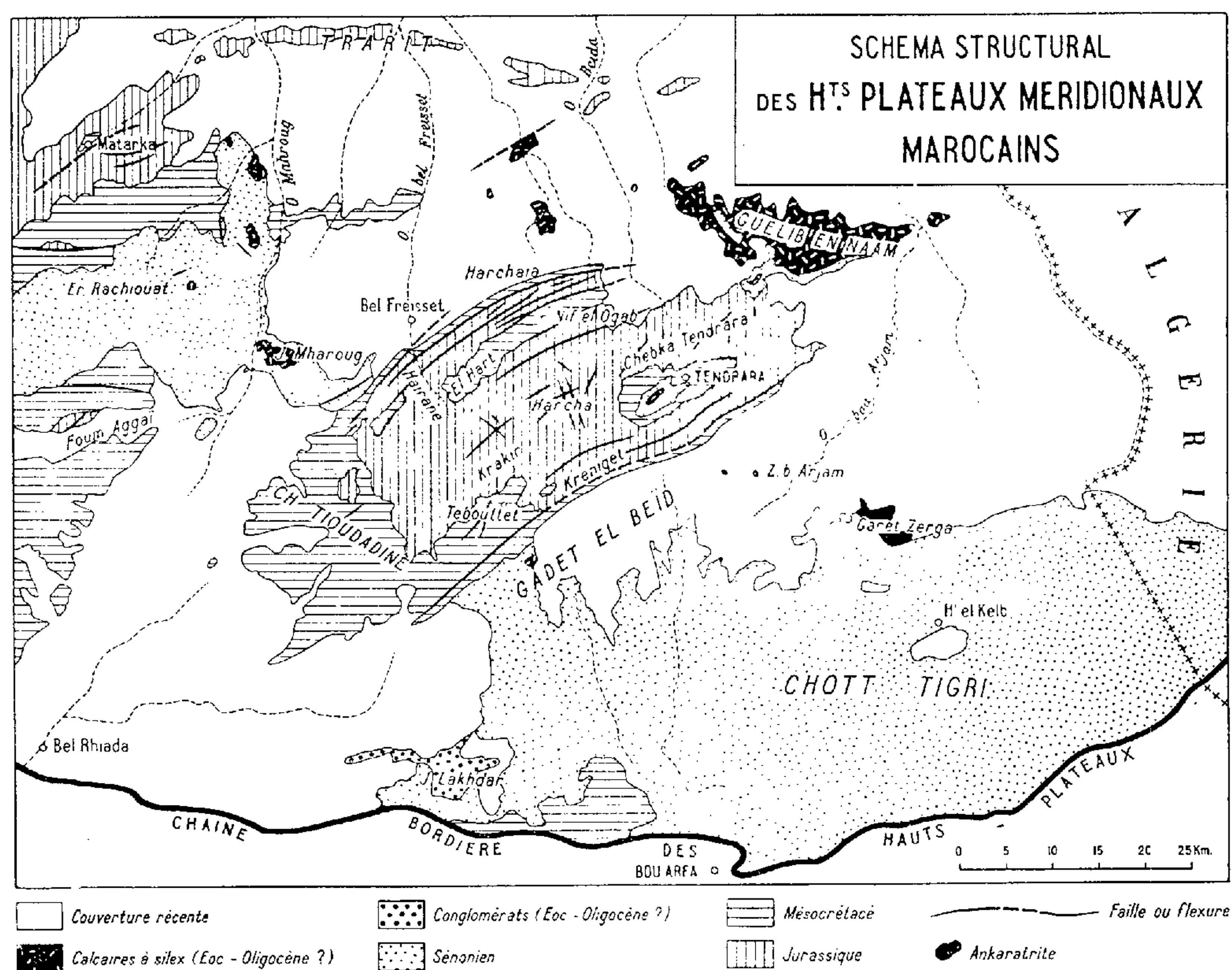
5° calcaires blancs, siliceux, à Rudistes, Cénomano-turoniens;

6° marnes rouges continentales et lagunaires, calcaires et marnes jaunes, marins du Sénonien;

7° couronnant la série précédente, viennent habituellement des calcaires lacustres à silex sans fossiles, d'âge incertain (éocène ou oligocène);

8° les dépressions synclinales du Crétacé et des calcaires à silex sont comblées par des dépôts continentaux argileux ou conglomératiques, probablement pontico-pliocènes, qui sont eux-mêmes nivelés par la surface villafranchienne.

Au point de vue structural, l'ensemble est dominé par les deux vastes zones anticlinales de Tendrara et du Chott Tigri.



Le massif de Tendrara est un dôme très surbaissé et sensiblement orienté Sud-Ouest-Nord-Est. Les calcaires cénomano-turoniens le ceinturent presque complètement sauf à l'Est. Au Nord-Est, ils sont d'ailleurs relayés par les calcaires à silex de la Chebka Guelib en Naâm. Au Sud-Ouest, le Cénomano-Turonien s'étale largement dans l'entablement de la Chebka Tioudadine.

La voûte de ce dôme est affectée d'ondulations parallèles de faible amplitude, souvent faillées, qui, au Sud-Ouest, viennent toutes mourir, en se raccordant, à la Chebka Tioudadine. Les anticlinaux sont essentiellement constitués de calcaires et dolomies du Bajocien. Dans les synclinaux, les marnes et les calcaires du Bathonien supportent des *gour* crétacés.

L'axe de tous ces plis, d'abord Sud-Ouest-Nord-Est, tend à s'orienter Est-Ouest dans le Nord du massif, reproduisant ainsi, de façon plus atténuée, les deux directions principales du Haut-Atlas oriental marocain.

Au Nord de Nif el Ogab existe une série de longues failles verticales, parallèles aux plissements. D'autres fractures moins marquées se montrent, en particulier dans le secteur Harcha-Oussat el Krakir. Enfin, une double flexure, se résolvant parfois en failles, semble affecter toute la bordure sud-est du dôme, affirmant ainsi sa légère dissymétrie.

Le Chott Tigri, que je n'ai pu encore étudier en détail, est, lui aussi, un vaste bombement anticlinal. L'érosion très profonde de sa voûte laisse voir une puissante série continentale rouge, probablement entièrement sénonienne qui, au Sud, est prise sous le chevauchement d'un accident nord-atlasique décrit par R. du Dresnay (4).

Le style rigide des deux grands éléments structuraux du Tendrara et du Chott Tigri se retrouve dans les régions avoisinantes.

Ainsi, au Sud des Trarit, dans la plaine située entre l'oued Mharoug et Bel Freïsset, une petite ride de Cénomano-Turonien, courant d'Ouest en Est sépare deux dépressions synclinales remplies de formations tertiaires et quaternaires.

A l'Est de l'oued Mharoug, le Sénonien supportant les calcaires à silex d'Er Rachiouat et du jebel Mharoug, dessine une vaste zone synclinale étalée entre le Foum Aggaï et le dôme de Tendrara. Vers le Sud, le Crétacé disparaît sous des dépôts récents qui s'enfoncent en coin entre la chaîne bordière des Hauts Plateaux et la crête majeure du Haut-Atlas (Skindis-Mechkakour). Vers le Nord-Est, ce synclinal se poursuit par la dépression de Gadet el Beïd, qui sépare les deux dômes de Tendrara et du Tigri.

A cause du développement des formations récentes, il est difficile de se faire une idée précise sur la structure profonde des Hauts Plateaux méridionaux. Néanmoins, les failles verticales du dôme de Tendrara, celles des environs de Matarka, du Foum Aggaï et de la plaine située au Sud des Trarit, semblent indiquer une fracturation en « graben » semblable à celle décrite par E. Stretta sur les Hauts Plateaux septentrionaux, mais moins accentuée (5). La comparaison des affleurements et des résultats de sondages dans les deux secteurs montre que le substratum, aaléno-bajocien au Nord des Trarit, est, au Sud, constitué de Crétacé ou de calcaires à silex.

Enfin, il est probable qu'il y existe une relation entre cette tectonique profonde, cassante de ce substratum et les ankaratrites récentes, de Zerigat bou Arjam et des Garet Zerga.

(1) P. Russo, *Ann. Univ. Lyon*, 1, 1927, p. 46.
(2) G. Choubert et J. Marcais, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 100, 1952, p. 59.
(3) G. Choubert, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 265.

(4) R. du Dresnay, *C. R. Congr. géol. intern. Alger*, A. S. G. A., 21, 1954, p. 309-318.
(5) E. Stretta, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 102, 1952.

(Service géologique du Maroc.)

GÉOLOGIE. — *Stades successifs de la formation du massif de granite intrusif d'In-Tounine (Hoggar central).* Note de M. **Jean Boissonnas**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif d'In-Tounine, nettement intrusif, est un de ces gisements de granite relativement récents dans l'histoire géologique du Précambrien du Sahara central, qu'on appelle, depuis les travaux de M. Lelubre (1), les granites Taourirts.

La complexité pétrographique du massif d'In-Tounine, ainsi que sa liaison à de beaux indices de cassitérite et de wolfram, rendaient son étude de détail particulièrement souhaitable. Cette étude a été effectuée sous les auspices du Bureau de Recherches Minières de l'Algérie (B. R. M. A.).

Les connaissances qu'on avait jusqu'à présent sur ce massif (2) ont pu être complétées comme suit.

Le massif d'In-Tounine n'est pas le produit d'une intrusion magmatique unique et brutale. On peut y distinguer, en effet, les traces d'une évolution continue qui s'est certainement poursuivie pendant d'assez longues durées géologiques. Cette évolution est marquée par l'existence de plusieurs variétés de granite.

Analyses chimiques.

A. Vieux granite fin. Analyste : Tabourin (B. R. M. A.).
B. Granite grossier. » » »
C. Granite sodique. » » »

	A.	B.	C.
SiO_2	69,4	71,45	72,59
AlO_3	15,1	14,56	14,87
Fe_2O_3	0,6	0,73	0,70
FeO	1,8	2,88	0,93
MnO	–	0,10	0,12
MgO	0,6	0,26	0,18
CaO	2,5	1,18	0,81
Na_2O	3,6	3,70	4,90
K_2O	4,7	4,80	3,90
TiO_2	0,1	0,11	0,10
P_2O_5	0,1	0,08	traces
Perte au feu	1,2	0,30	0,70
Total	99,7	100,15	99,80

A. *Les vieux granites à grain fin*, les plus anciens de tout le massif. Ces granites s'observent surtout vers le toit et les bordures du batholite. Ils sont conservés à l'état de

grandes enclaves kilométriques, flottant dans le granite grossier dont il va être question ci-dessous. Les vieux granites à grain fin passent progressivement à des variétés à cordiérite ou porphyroïdes.

B. *Le granite grossier*, de type banal, formant l'essentiel du massif, et touchant presque partout à l'encaissant. Le granite grossier recoupe les vieux granites du groupe A. Il les « digère » en produisant souvent des types intermédiaires. Du point de vue chimique, il se distingue des vieux granites par une teneur légèrement plus grande en silice.

C. *Un granite plus sodique à grain fin*, très riche en albite, à biotite décolorée, auquel la présence de topaze donne un caractère pneumatolytique très marqué. Ce granite est plus siliceux que les précédents. La quantité présente de sodium devient plus importante que celle du potassium. Particulièrement abondant vers les parties hautes du massif, ce granite est intrusif dans les types précédents, en formant parfois des feuillets subhorizontaux, parfois des masses verticales. C'est au stade ultime de cette dernière phase que se rattache la minéralisation en cassitérite et en wolfram.

D'autres analyses, plus nombreuses, sont en cours.

De tout ce qui précède, il résulte que le massif d'In-Tounine montre de nombreux et nets phénomènes de coupole, et qu'il n'a été que très peu décapé par l'érosion. C'est notamment à ces phénomènes de coupole qu'on doit le remarquable développement des granites albitiques de la phase finale. Il est possible aussi que le vieux granite à grain fin représente une ancienne carapace de faciès de bordure, incomplètement transformée en granite grossier lors de la constitution de ce dernier. Toutefois, cette dernière hypothèse reste discutable, car nous n'avons, pour l'instant, aucun moyen de savoir ce qu'était la masse du granite d'In-Tounine avant l'acquisition de son actuel faciès grossier. Je me propose de résoudre ce problème en étudiant d'autres massifs de granites Taourirts plus ou moins évolués.

(1) M. Lelubre, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, Alger, 2e série, n° 22, 1952.

(2) P. Illy et P. Launey, *Bull. scient. et écon. du B. R. M. A.*, Alger, n° 3, décembre 1955, p. 111-127.

(*Bureau de Recherches Minières de l'Algérie.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'une faune viséenne près de Rimbach (Vosges méridionales).* Note de M. **Maurice Mattauer**, présentée par M. Gaston Delépine.

Les formations dévono-dinantiennes des Vosges méridionales sont, on le sait, pauvres en gisements fossilifères; en dehors des gisements de végétaux qui ne fournissent pas toujours de renseignements stratigraphiques très précis, on ne connaissait que trois gîtes de macrofaune (1); ceux de Chagey, de Plancher-les-Mines et de Bourbach-le-Haut, les deux premiers gisements n'ayant d'ailleurs jamais été retrouvés.

C'est en raison de cette pauvreté qu'il nous a paru utile de signaler un nouveau gisement fossilifère que nous avons découvert aux environs de Rimbach (feuille au 1/50 000e de Thann) en $x = 443,55$; $y = 114,95$, au bord du chemin forestier reliant Rimbach à Mollau.

Nous sommes dans cette région, en présence d'une série essentiellement schisteuse prolongeant très vraisemblablement celle qui affleure, plus au Nord, aux environs d'Oderen.

Elle contient, en effet, des tufs volcaniques analogues à eux qui ont récemment étudiés par Cl. Gagny ([2]) aux environs de cette localité ainsi que des grauwackes à plantes de même faciès que celles qui y ont été rencontrées ([3]), ([4]), ([5]). Les fossiles nous ont été fournis par un mince niveau détritique, assez grossier (on remarque des galets de plus d'un centimètre), intercalé dans des schistes fins; ils sont très vraisemblablement remaniés au même titre que les galets signalés, mais il est hors de doute que ce remaniement est peu important. C'est seulement lorsque la roche est altérée et décalcifiée qu'on remarque les fossiles; ceux-ci sont, en effet, calcaires et ne deviennent apparents, grâce à leur moulage, que si leur test a été dissous.

M. G. Delépine y a reconnu : des Zaphrentidés, des Spiriféridés; des Orthidés (probablement *Schizophoria resupinata* Martin);

Chonetes eg. Chonetes papilionacea Phill., commune mais jamais de grande taille;

Chonetes n. sp. Pæckelman ([6]) (*pl.* 18, *fig.* 9);

Spiriferina insculpta Phill. (assez commune);

Spiriferina cf. *octoplicata* Sow;

Athyris (? *A. lamellosa* Lev.).

Seule *Chonetes papilionacea* apporte, d'après M. Delépine, une indication stratigraphique précise; il s'agit d'une forme du Viséen; comme en outre cette espèce prédomine nettement à la partie inférieure de cet étage et qu'elle est abondante dans notre gisement, elle donne une indication en faveur d'un niveau inférieur du Viséen.

Ce résultat s'accorde avec l'âge de la célèbre faune de Bourbach-le-Haut qui appartient au Viséen supérieur [en raison de la présence commune dans ce gisement de *Productus hemisphæricus* et de *Pr. undatus* ([7])] sans qu'il s'agisse cependant de l'extrême sommet de cet étage puisque *Productus giganteus* n'y est pas abondant ([7]).

Entre Rimbach et Bourbach-le-Haut, située plus à l'Est, la série viséenne pend en effet régulièrement vers l'Est-Sud-Est; comme des arguments sédimentologiques démontrent que la série n'est pas renversée et comme rien ne permet d'imaginer des accidents tectoniques, le gisement découvert apparaît donc dans des assises nettement plus anciennes que celles de Bourbach; il est donc normal qu'il ait fourni une faune du Viséen inférieur.

L'âge viséen du gisement nouvellement découvert est intéressant à un autre titre; il se trouve en effet dans des formations qui furent autrefois attribuées au Tournaisien; quelques gisements de végétaux récemment découverts avaient déjà permis de montrer que la plus grande partie du Tournaisien des cartes antérieures appartenait très probablement au Viséen; la macrofaune signalée permet de le confirmer définitivement.

(1) J. JUNG, *Mém. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, n° 2, 1928.
(2) C. GAGNY, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n°s 15-16, 1957, p. 389-391.
(3) P. CORSIN, C. GAGNY et M. MATTAUER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1908.
(4) P. CORSIN et M. MATTAUER, *C. R. som. Soc. geol. Fr.*, n° 5, 1957, p. 92-93.
(5) M. MATTAUER et N. THÉOBALD, *Bull. Serv. carte géol. Alsace-Lorraine*, 10, fasc. 2, 1957, p. 133-141.
(6) PAECKELMANN, *Abhandl. Preuss. Géol. Land.*, Berlin, 1930.
(7) Renseignement communiqué par M. Delépine.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Relations réciproques entre dolomitisation et fraction silicatée des roches carbonatées : Influence de la dolomitisation sur la fraction silicatée.* Note de MM. **PIERRE-EUGÈNE ROUGE, OLIVIER DE CHARPAL** et **LUCIEN MONTADERT**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les dolomies résultant de la transformation tardive de calcaire marneux, on constate une diminution de la teneur en silice libre et, à un degré moindre, de la phase argileuse (montmorillonite).

Au cours d'une étude générale entreprise à l'Institut Français du Pétrole pour rechercher l'incidence du développement tardif de la dolomitisation dans un sédiment calcaire et marneux, nous avons été conduits à comparer le comportement des minéraux silicatés dans la roche originelle et son homologue dolomitique.

Méthodes. — Nous avons procédé :

1° A l'échantillonnage d'une série valanginienne de marnes indurées et de calcaires marneux, exposés sur 30 m au lieu-dit La Garde à l'Est de Castellane (Basses-Alpes). Cette série a subi une dolomitisation secondaire liée indirectement à des actions tectoniques locales tardives. Il n'y a pas de transition entre calcaire et dolomie; celle-ci recoupe brutalement les bancs calcaires et marneux sans, toutefois, en effacer totalement le litage.

Les prélèvements pour analyses (57 au total) ont été effectués banc par banc de part et d'autre de la limite dolomie-calcaire.

2° A la concentration de la phase silicatée par attaque ménagée à l'acide chlorhydrique très dilué sous contrôle du pH et analyse des constituants par diffraction des rayons X sur appareil « Norelco ».

3° Au dosage par spectrométrie d'émission ([1]) à l'arc de la silice et de l'alumine sur les échantillons calcaires et dolomitiques, méthode qui s'est révélée rapide et suffisamment précise pour le nombre et la nature des échantillons traités.

Résultats. — La phase silicatée est qualitativement la même de part et d'autre de la limite calcaire/dolomie; elle est composée essentiellement de quartz et de montmorillonite.

Le quartz diminue dans les niveaux dolomitisés, il en est de même, à un degré moindre, pour la montmorillonite.

Cette variation s'observe par comparaison des diffractogrammes X et se trouve très nettement mise en évidence par les dosages de SiO_2 et O_3Al_2.

Teneurs moyennes.	Calcaire.	Dolomie.	Variation relative.
En SiO_2	10,36 %	6,53 %	—37 %
En O_3Al_2	3,76	2,83	—24

Les teneurs en SiO_2 et O_3Al_2 permettent de calculer les concentrations approchées en quartz et montmorillonite.

Teneurs moyennes.	Calcaire.	Dolomie.	Variation relative.
En montmorillonite	15,04 %	11,32 %	—24,1 %
En quartz	2,90	0,87	—70

Il apparaît que le quartz est plus fortement attaqué, l'argile étant plus résistante. Ces faits doivent trouver leur explication dans les mécanismes physicochimiques, responsables dans ce cas, de la dolomitisation.

Des travaux récents sur la synthèse de la dolomie à partir de solutions ([2]) et l'étude expérimentale du rôle des facteurs physicochimiques dans cette synthèse ([3]) amènent leurs auteurs à conclure que la formation de la dolomite exige, en particulier, des pH plus basiques que ceux nécessaires à la formation de la calcite. Donc une variation du pH susceptible de faire évoluer la calcite vers la dolomie entraînerait, par voie de conséquence, une solubilisation du quartz et, à un moindre degré, des argiles.

Notons qu'un phénomène allant dans le même sens a été observé dans la dolomitisation hydrothermale d'un grès ([4]), le minéral silicaté le plus fortement attaqué étant le quartz, puis les feldspaths, enfin de la kaolinite.

([1]) Dosages exécutés au Service Physique du Cerchar, par M. M. Alexanian et ses collaborateurs.

([2]) G. Baron, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1606.

([3]) Contribution française à l'étude de la dolomitisation (ESSO REP-IFP), *V[e] Congrès mondial du Pétrole*, New-York, juin 1959, Section I (sous presse).

([4]) M. Bodine et P. Kerr, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 67, n° 12, 1956, p. 2.

(*Institut français du Pétrole, Division Sédimentologie et Département de Physique*).

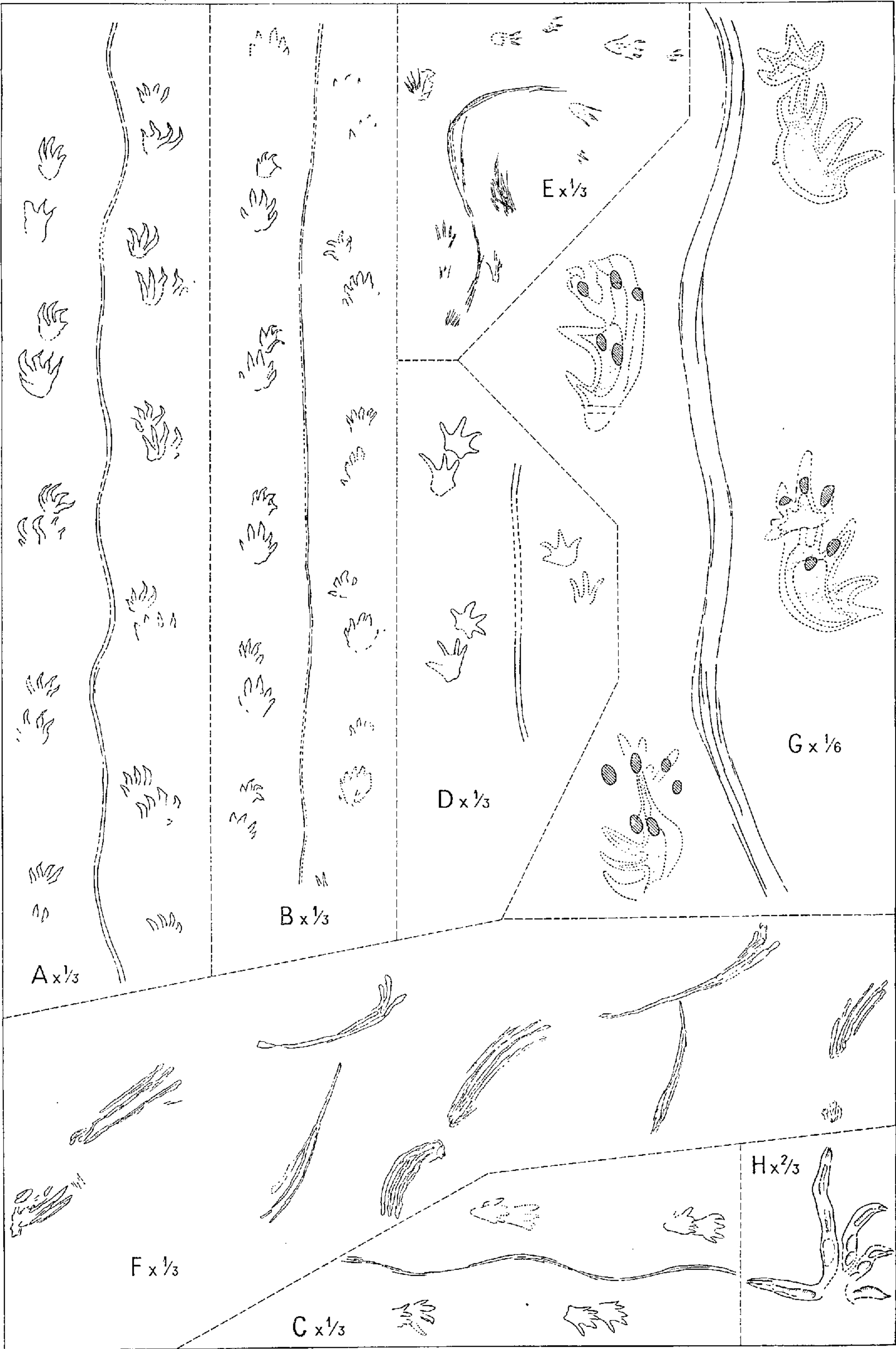
PALÉONTOLOGIE. — *Quelques pistes de Vertébrés du Permien inférieur de Lodève.* Note de MM. **François Ellenberger** et **Paul Ellenberger**, présentée par M. Jean Piveteau.

Alors que leur notoriété est universelle, il ne semble pas que les pistes de Vertébrés fossiles des environs de Lodève aient donné lieu à des descriptions précises et illustrées. On discerne même dans certaines publications ou références un flottement quant à leur âge exact.

En fait, un hasard remarquable a juxtaposé aux environs immédiats de Lodève deux terrains à empreintes entièrement distincts, malgré l'analogie étroite de certains faciès lithologiques (mais pas tous); une discordance angulaire de grand style les sépare : au-dessus, c'est le Trias avec ses grès à *Cheirotherium*, pendant vers le Nord; au-dessous, adossé au Primaire et pendant vers le Sud, c'est le Permien inférieur, base du grand complexe rouge dit « Saxonien »; l'on y trouve d'assez nombreuses pistes d'un type très différent. La présente Note n'a d'autre ambition que de signaler quelques-uns des types d'empreintes du Permien inférieur que nous y avons observés récemment (septembre 1958) [1]. Les bancs les plus riches en empreintes, du moins au Sud-Sud-Est de Lodève, paraissent être localisés dans la zone où les teintes virent du gris (faciès Autunien) au rouge (faciès saxonien) et surtout dans des couches de schistes argileux (shales, siltstones, mudstones feuilletés) mais avec quelques récurrences grises, verdâtres ou brunâtres, parfois dolomitiques. Dans certains bancs plusieurs surfaces à pistes, alternant avec des feuillets à très belles gouttes de pluie caractéristiques (superposition des cratères, dimensions très variables, traces d'éclatement des gouttes, etc.), peuvent être superposées sur une faible distance verticale (de quelques centimètres à 1 ou 2 dm). Toutes les pistes sont celles de Tétrapodes francs.

A. *Le premier gisement* étudié est en bordure (Est) de la route D. 153 E (de la R. N. 9 à Soumont) au Sud du Mas d'Alary.

a. A la borne hectométrique 5 (600 m environ de la R. N. 9), nous avons dégagé, puis décollé une plaque à empreinte de 1,50 m sur 1 m montrant divers types de pistes : Une grande piste de type Amphibien, la trace laissée par la queue est bien marquée, à section arrondie, parfois subprismatique émoussée (G sur la figure ci-contre). En surface on voit des empreintes assez floues (figurées en pointillé); en décollant la plaque, environ 20 mm plus bas, des sous-empreintes, très nettes sont apparues, étrangement différentes (périmètres barrés) [2]. Des pistes de petits Amphibiens souvent affectés de déformations étranges (*voir* F) dues, soit à une sorte de glissement ou dérapage sub-aquatique latéral, soit à une nage


A x 1/3
B x 1/3
E x 1/3
D x 1/3
G x 1/6
F x 1/3
H x 2/3
C x 1/3

au ras du fond et en travers du courant (comparer avec la piste E, observée au même endroit sur une plaque située 5 cm plus haut dans la série).

b. Plus au Sud (donc plus haut dans la série) des schistes rouges nous ont fourni entre autres les empreintes D et H ainsi que de belles dalles à ripple-marks, avec des débris de plantes et de petits os.

B. *Le deuxième gisement* est à une dizaine de mètres à l'Est du pont sous la voie ferrée au droit de la borne 29,1 de la R. N. 9 à 3,5 km au Sud de Lodève; il paraît très riche. D'une plaque à pistes entrecroisées, nous figurons ici les pistes A, B et C; dans tous les cas l'empreinte de la queue tantôt droite, tantôt sinueuse, est nettement mais faiblement marquée (visible en lumière rasante); les pattes antérieures (tétradactyles) sont de dimensions plus ou moins inférieures à celles des pattes postérieures, mais leur empreinte est souvent plus enfoncée (poids de la tête).

Conclusion. — La piste G d'un Amphibien énigmatique est d'emblée curieuse par ses dimensions. La piste H est d'un type archaïque [3] (comparer avec *Dromopus* du Missourien de Virginie). Les autres pistes sont probablement celles de petits amphibiens proches de ceux décrits dans l'Autunien d'Autun, sinon identiques à certains d'entre eux (rens. oral Heyler); elles mériteront une plus ample description, tant sur le terrain que sur les plaques déjà recueillies. Elles sont sans doute équivalentes par leur nombre et leur écrit de conservation aux meilleures pistes d'Amphibiens déjà décrites du Carbonifère et du Permien des deux mondes.

Enfin, il est dès maintenant évident qu'elles forment un ensemble très différent des traces du Trias sus-jacent à *Cheirotherium*.

(1) Il semble que d'autres chercheurs aient effectué récemment des recherches parallèles aux nôtres, encore inédites; sans parler de trouvailles de pistes fragmentaires dans le Saxonien proprement dites, faites notamment par M. Heyler et M. Frijlinck (*rens. oral*).

(2) *Voir* J. Lessertisseur, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 34, 1955, p. 102, *fig.* 57.

(3) *Voir* J. Lessertisseur, *loc. cit.*, p. 99, *fig.* 56, I.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte de silex apparemment taillés associés à un équidé archaïque de type villafranchien dans la haute terrasse supérieure de la Somme*. Note de MM. **Roger Agache** et **Franck Bourdier**, présentée par M. Jean Piveteau.

Cette terrasse, prétendue pliocène, est en réalité constituée par des graviers grossiers, d'aspect péri-glaciaire, contenant une dent d'équidé archaïque du Quaternaire ancien; leur su face, scellée par des limons fluviatiles, a livré les fragments de roches rubéfiées par le feu et quelques silex qui semblent taillés par l'Homme et seraient alors les plus anciens outils préhistoriques connus en France.

A Montières, faubourg aval d'Amiens, on peut distinguer sept nappes de graviers grossiers de la Somme, probablement d'origine péri-glaciaire :

1° *Graviers de fond de vallée*, wurmiens à industrie moustéro-levalloisienne, des cotes 10 à 20 (somme actuelle à 16 m).

2° *Basse terrasse*, en partie rissienne atteint, 30 m en aval près d'Argœuves : Levalloisien I remanié, Levalloisien II-III en place.

3° *Moyenne terrasse inférieure*, entre 32 et 38 m; en amont d'Amiens, à la Garenne de Cagny, Acheuléen III intact (Pré-Riss ou dernier épisode du Mindel), Acheuléen I et II remanié ([1]).

4° *Moyenne terrasse supérieure*, entre 42 et 45 m, fortement rubéfiée dans sa masse (Mindel I?) : Acheuléen II et, à l'état remanié, Acheuléen I et Abbevillien. Les marnes d'Abbeville, à 40 km en aval, gisement type de l'Abbevillien, contenant une faune archaïque (*cf.* de Cromer) semblent se situer géologiquement entre cette nappe alluviale et la suivante.

5° *Haute terrasse inférieure*, entre 50 et 55 m, formée de cailloutis liés par une argile rouge vif tenace; on y aurait trouvé en profondeur, d'après H. Breuil et F. Bordes, un éclat, un très grossier biface et un fragment de dent d'hippopotame (non publiés).

6° *Haute terrasse supérieure* ou quatrième terrasse de Commont, entre 61 et 66 m, prétendue antérieure aux industries humaines; elle fait l'objet de la présente Note.

7° *Graviers des plateaux*, culminant à la cote 81 au bois de Saveuse, mal connus, pourraient remonter au début du Quaternaire (Villafranchien ancien).

En 1912, sur la haute terrasse supérieure de Moutières, masquée par des limons, un sondage de Commont, à 800 m à l'Ouest de la ferme de Grâce, rencontre successivement des lœss anciens, un cailloutis avec biface chelléen typique ([2]), un limon sub-aérien (lœss pré-chelléen de Commont?) et des graviers à faune de mollusques fluviatiles qui, en 1941, furent traversés sur 4,5 m lors d'un sondage dû aux géologues allemands Andraë et Wehrli; trois sondages, obligeamment effectués en 1950 par la ville d'Amiens ([3]), n'avaient pu être poussés jusqu'aux graviers; le plus à l'Est montra, à partir de la cote 70, des limons jaunes avec fines strates entrecroisées de granules de manganèse (1 m) un niveau de grosses concrétions calcaires soudées parfois en un lit continu (0,10 m) et un limon lœssique jaune verdâtre, très sableux (0,90 m) contenant des fragments de petits mollusques rappelant la faune typique du lœss.

En 1958, avec l'aimable autorisation du propriétaire, M. Jourdain, et l'aide de MM. l'Abbé Martin, Warin et Feray, nous avons approfondi ce sondage, traversant, sous le limon sableux lœssique, un limon gris clair (0,40 m) et un limon sableux stratifié, coupé de lits de sable fluviatile bien lavé avec opercule de paludine (1 m); ce limon repose directement, sans l'interposition d'un ancien sol pouvant marquer un temps d'arrêt de la sédimentation, sur des graviers grossiers à nombreux éléments calcaires et à silex gélivés avant leur inclusion dans les graviers (cote 66,6, soit 50 m au-dessus de la Somme); ceux-ci, fouillés sur une surface de 4 m² et une profondeur de 0,20 à 0,40 m, ont livré une dernière molaire infé-

rieure d'un fort équidé archaïque, du groupe de *Equus stenonis*, actuellement étudiée par M. J. Piveteau.

Dans ces dépôts fluviatiles, jusqu'alors considérés comme pliocènes et antérieurs à l'espèce humaine, nous avons découvert quelques silex apparemment taillés par l'Homme; dans les graviers, un éclat à plan de frappe et à bulbe de percussion bien marqué, présente deux enlèvements; à la surface des graviers, sur un gros *éclat naturel*, une douzaine d'enlèvements

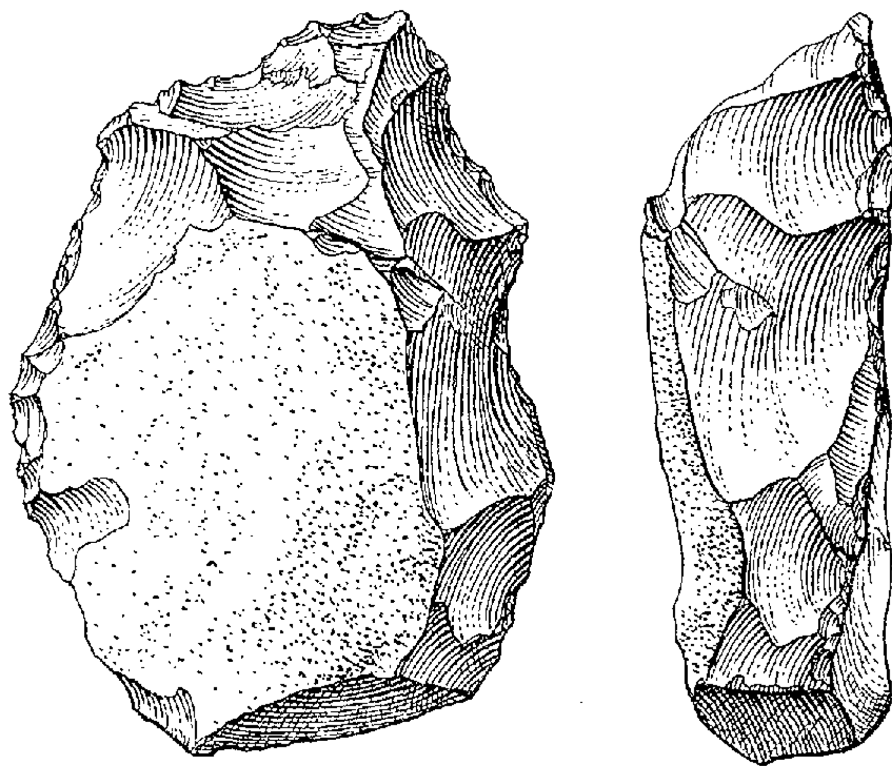


Fig. 1. (Grandeur naturelle réduite de 1/4).

s'ordonnent pour constituer une pointe grossière (*fig.* 1); ces enlèvements portent en creux la marque d'un bulbe de percussion accentué, comme en produisent les chocs vifs appliqués sur un biseau de silex; les enlèvements résultant de pressions naturelles dans les couches ont en général des bulbes de percussion moins accentués. Dans le limon fluviatile lui-même, à quelques centimètres au-dessus des graviers, un rognon de silex oblong, avec une face d'éclatement naturel, porte sur l'autre face cinq ou six enlèvements côte à côte qui évoquent une ébauche de pointe.

A peu de profondeur dans les graviers, et surtout à leur surface, fut découvert une vingtaine de silex rougis par le feu, dont trois ou quatre avec des éclatements et un aspect porcelané bien typiques; leur plus grande abondance dans une zone restreinte suggère un foyer humain plutôt qu'un incendie de steppe dû à des causes naturelles ([4]).

Jusqu'à présent, l'Abbevillien passait pour la plus ancienne industrie préhistorique française, contemporaine du Cromer ([5]); nettement antérieurs seraient nos silex de Grâce, s'ils sont réellement taillés par l'Homme comme il semble; associés peut-être à un foyer d'origine humaine, ils pourraient remonter à une des périodes froides qui encadrent le Tiglien : Pré-Tiglien ou, plus probablement, Éburonien (travaux de W. H. Zagwijn

aux Pays-Bas). On peut espérer que des recherches plus étendues dissiperont les incertitudes que laisse subsister une fouille qui n'a porté que sur 4 m^2.

(1) F. Bourdier, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 119-121.
(2) L. Lebel, *Bull. Soc. Lin. du Nord de la France*, 24, 1931, p. 383.
(3) F. Bourdier, *Congrès préhist. France*, 13e sess., C. R. p. 169-182.
(4) Sur une sole faite de graviers extraits de notre fouille et gelée sur 2 cm de profondeur, un feu de paille tassée, durant 7 à 8 mn, a déterminé, comme dans le gisement, la rubéfaction des silex affleurant en surface, mais rarement leur fragmentation; celle-ci devient intense avec des feux de grosses branches, de 15 à 30 mn; beaucoup de silex prennent alors un aspect porcelané; le sable argileux, restant humide, n'est pas modifié.
(5) A. Rust (*Quaternaria*, 4, 1958, p. 31) attribue l'esquillage des célèbres éolithes des environs d'Aurillac à un Hominidé pliocène; mais les figures qu'il donne de ces éolithes évoquent un esquillage par compressions naturelles plus que par action de l'Homme.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications physiologiques chez le Pêcher parasité par* Taphrina deformans. Note (*) de M. **Alain Schneider**, présentée par M. Roger Heim.

Chez le Pêcher parasité par *Taphrina deformans*, les modifications physiologiques, comme les modifications cytologiques, évoluent en deux phases au cours de la maladie; dans la première les caractères de jeunesse sont prolongés, tandis que dans la seconde les tissus parasités subissent une dégénérescence precoce.

Nous avons étudié dans de précédentes Notes (1), (2) quelques aspects de la physiologie du Pêcher sain. Nous envisagerons ici la physiologie du Pêcher atteint de la maladie de la cloque, provoquée par le champignon ascomycète *Taphrina deformans*. L'aspect de cette maladie, qui envahit les organes jeunes, au début de la végétation, est bien connu. Les travaux de Mlle P. Eftimiu (3) ont fait connaître les caractères cytologiques de l'hôte parasité : notons, en particulier, la multiplication des cellules, l'augmentation de leur taille, la disparition de la chlorophylle, la dégénérescence des mitochondries, l'abondance des composés phénoliques dans les vacuoles. Les données physiologiques sont, par contre, peu nombreuses.

Nous avons analysé les tissus malades, en nous intéressant principalement à leur constitution en eau et en substances solubles. La teneur en eau augmente; les organes malades en contiennent 80 à 83 %, alors que les mêmes, sains, en renferment rarement plus de 70 %, la pointe des feuilles (partie la moins riche en eau) n'en contenant souvent que 63 à 64 %.

La quantité de glucides dissous reste du même ordre de grandeur, par rapport au poids frais, que dans les tissus sains, mais, parmi ces glucides,

la proportion d'oses augmente aux dépens de la proportion d'osides (saccharose notamment) qui diminue considérablement; les oses représentent, en effet, 30 à 40 % des glucides solubles dans les feuilles saines, et ils atteignent 75 % dans les feuilles malades.

Parmi les acides organiques, les acides citrique, malique et quinique restent quantitativement les plus importants. Dans les jeunes feuilles malades l'acide citrique tend à être plus abondant que dans les feuilles saines, tandis que la quantité d'acide malique est plus faible; celle d'acide quinique est équivalente. L'acide citrique décroît pendant que la feuille vieillit, mais reste longtemps plus abondant que dans les feuilles saines; au moment de la formation des asques il décroît considérablement et devient moins abondant. Les proportions d'acide malique varient en sens inverse. L'acide quinique diminue plus rapidement dans les feuilles malades que dans les feuilles saines, et, au moment de la formation des asques, il est nettement moins abondant dans les feuilles parasitées.

La composition en acides aminés libres des feuilles malades diffère beaucoup de celle des feuilles saines. L'abondance relative des acides aspartique et glutamique et de leurs amides (surtout l'asparagine, la glutamine comme dans les feuilles saines n'étant jamais très abondante) est particulièrement modifiée. On observe peu de différences entre les jeunes feuilles saines ou malades; les proportions d'acides aspartique et glutamique paraissent semblables, mais la proportion d'asparagine est légèrement plus faible dans les feuilles saines que dans les malades. Dans les feuilles saines qui vieillissent, la proportion d'acide aspartique par rapport à celle d'acide glutamique diminue; l'inverse se produit dans les feuilles malades, l'acide aspartique devient plus abondant que l'acide glutamique, ce qui ne se rencontre que rarement dans la plante saine, si ce n'est dans les jeunes rameaux de l'année, au début de l'été. L'asparagine augmente dans des proportions considérables, devenant plus abondante qu'aucun des acides aminés, alors qu'elle se trouve à un très faible taux dans les feuilles saines homologues.

L'arginine, dont nous avons noté l'importance dans la plante saine, subit également des variations intéressantes; moins abondante dans les jeunes feuilles malades que dans les saines, elle le devient ensuite de plus en plus jusqu'à la sporulation du champignon (sans pourtant s'accumuler en grandes quantités).

Ces transformations subies par la plante malade sont peut-être dues, en partie, directement à l'activité métabolique du champignon, mais elles résultent aussi de la réaction de l'hôte à la présence du parasite; elles sont en relation avec les modifications cytologiques : l'aspect plus vacuolaire des cellules malades est lié à l'augmentation de la richesse en eau des tissus parasités; la disparition des chloroplastes diminue l'assimi-

lation chlorophyllienne, ce qui serait une des causes de la baisse du saccharose. Au cours de la maladie, les caractères cytologiques évoluent en deux phases : au début les cellules des tissus parasités continuent à se multiplier comme dans de jeunes tissus méristématiques, alors que toute activité mitotique a cessé dans les tissus sains; ensuite les mitoses se ralentissent, puis cessent, des phénomènes de sénescence apparaissent, de nombreuses structures cellulaires, en particulier les mitochondries, entrent en régression. L'existence de ces deux phases se reflète dans l'évolution des acides organiques et des acides aminés libres, qui traduit des caractères de jeunesse prolongée au début et de sénescence précoce à la fin. Au début, en effet, la proportion d'acide citrique par rapport à l'acide malique, qui est particulièrement élevée dans les organes très jeunes tels que les bourgeons au printemps, apparaît plus grande dans les tissus parasités; d'autre part, l'asparagine et l'arginine sont en plus faibles quantités, leur accumulation étant freinée dans ces tissus qui s'accroissent exagérément, et qui ont par conséquent des besoins azotés plus importants. A la fin, la proportion d'acide malique, dont nous avions noté l'abondance dans les organes vieillissants ([1]), devient plus forte que dans la plante saine; ce fait peut être lié à la dégénérescence des mitochondries, dont on sait le rôle important joué dans le cycle citrique ([4]). L'augmentation de la quantité d'acides aminés, en particulier celle de l'acide aspartique ainsi que celle de l'asparagine, s'expliquerait, en partie, par l'augmentation des migrations vers ces tissus qui transpirent abondamment, puisqu'on sait que la sève du Pêcher est particulièrement riche en ces deux corps ([5]), mais il semble que ce phénomène puisse être attribué aussi à la protéolyse qui se produit dans ces tissus dégénérescents, comme dans les feuilles jaunissantes à l'automne, dans lesquelles la quantité d'acide aspartique et d'asparagine, ainsi que d'un certain nombre d'autres acides aminés, augmente, en même temps que la quantité d'azote soluble retenue sur les résines échangeuses de cations ([2]).

L'existence de ces deux stades dans les réactions de la plante parasitée n'est pas sans intérêt pour la connaissance de la biologie du champignon : le premier stade correspond au développement du mycélium à l'intérieur de l'hôte, le second à la sporulation du parasite.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

([1]) A. Schneider, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2029.

([2]) A. Schneider, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1034.

([3]) Mlle P. Eftimiu, *Contribution à l'étude cytologique des Exoascées*, *Thèse*, Paris, 1927.

([4]) J. W. Harman, *Experim. Cell. Res.*, **1**, 1950, p. 382.

([5]) E. G. Bollard, *Austral. J. biol. Sc.*, **10**, n° 3, 1957, p. 288-291.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut catholique et Laboratoire de Botanique appliquée, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Oxydations respiratoires et β-carboxylation chez le* Pelargonium peltatum *L., en fonction de la tension d'oxygène.* Note de M[lle] **Jeannine Gyr**, présentée par M. Raoul Combes.

L'oxygène augmente la vitesse de la fixation de CO_2 par β-carboxylation à la lumière, dans les feuilles de *Pelargonium peltatum* L. A l'obscurité, en présence d'oxygène pur, la genèse des acides du cycle tricarboxylique et celle de l'acide tartrique sont actives.

Les feuilles de *Pelargonium peltatum* L., mises en présence d'air et de $^{14}CO_2$ sont, à la lumière comme à l'obscurité, le siège d'une fixation active de CO_2 par β-carboxylation (1).

Le présent travail concerne l'action de l'oxygène sur la fixation de CO_2 par β-carboxylation, et sur les oxydations respiratoires liées au cycle des acides tricarboxyliques.

Trois lots de feuilles de *Pelargonium* sont éclairés pendant 6 mn en présence de $^{14}CO_2$, dans une atmosphère d'azote avec 2 % d'oxygène. Un lot est fixé aussitôt par projection dans le méthanol bouillant (lot I). Les deux autres sont mis à l'obscurité dans une atmosphère d'oxygène pur, l'un pendant 2 h (lot II), l'autre pendant 4 h (lot III). Puis ils sont fixés dans le méthanol.

Tableau I.

Radioactivités en milliers de coups par minute pour 1 g *de substance foliaire sèche.*
(lum., lumière; obs., obscurité.)

	6 mn lum.; $^{14}CO_2$ + (N_2 + O_2 2 %).			6 mn lum.; $^{14}CO_2$ + O_2 pur.		
	Témoin I.	+2 h obs. O_2 II.	+4 h obs. O_2 III.	Témoin IV.	+2 h obs. O_2 V.	+4 h obs. O_2 VI.
Acides organiques...	6	56	100	41	43	52
Composés phosphorylés (*).........	164	14	10	182	6	5
Glucides libres.....	125	289	244	136	197	203
Acides aminés......	181	132	119	210	122	76
Résidu insoluble....	63	51	63	21	38	51
Total........	539	542	536	589	406	387

(*) Les composés phosphorylés comprennent des oses et des acides phosphorylés.

Parallèlement trois autres lots de feuilles sont éclairés pendant 6 mn en présence de $^{14}CO_2$, dans une atmosphère de O_2 pur. Un lot est fixé aussitôt (lot IV). Les deux autres sont mis à l'obscurité dans O_2 pur pendant 2 h (lot V) et pendant 4 h (lot VI).

Dans tous les cas, l'activité du $^{14}CO_2$ est de 150 μC, la tension partielle de CO_2 est de 0,03 %, l'éclairement est de 20 000 lux, la température de 24°C.

Après la fixation, les substances solubles sont extraites, puis séparées à l'aide de résines échangeurs d'ions [*cf.* Jolchine, [2]] et de la chromatographie sur papier. La radioactivité des éluats est déterminée. La radioactivité des composés insolubles n'excède par 10 pour cent de celle des substances hydrosolubles.

La répartition de la radioactivité dans les différentes fractions de l'extrait hydrosoluble est donnée dans le tableau I. La radioactivité des acides organiques, formés à la lumière, est beaucoup plus élevée, pour les feuilles placées dans une atmosphère riche en O_2 (lot IV), que pour les feuilles placées dans une atmosphère pauvre en O_2 (lot I).

Pendant la période d'obscurité, en présence de O_2, la radioactivité des composés phosphorylés (acides + oses) décroît rapidement. La radioactivité des glucides libres double. Ce dernier fait ne peut pas s'expliquer par la seule hydrolyse de l'amidon. En effet la radioactivité de l'amidon, estimée d'après celle du résidu insoluble, est trop faible pour en rendre compte. Les oses phosphorylés se sont donc déphosphorylés, donnant des glucides libres marqués. D'autre part, la radioactivité des acides aminés décroît et celle des acides organiques augmente.

TABLEAU II.

Radioactivités en milliers de coups par minute, des acides organiques et des acides aminés contenus dans 1 g de substance foliaire sèche.

	6 mn lum.; $^{14}CO_2$ + (N_2 + O_2 2 %).			6 mn lum.; $^{14}CO_2$ + O_2 pur.		
	Témoin I.	+2 h obs. O_2 II.	+4 h obs. O_2 III.	Témoin IV.	+2 h obs. O_2 V.	+4 h obs. O_2 VI.
Acides						
malique	6	26	48	24	28	30
citrique	0	5,2	16	+	9	8
succinique ...	0	8,7	11	+	5	7
tartrique	0	0	+	0	0	+
aspartique ...	3,2	11,8	11	9,4	6	4,3
Acide glutamique (*)....	+	41,4	42	0	24,2	18,3
Sérine + glycocolle.	56	27,6	13	76,4	34,5	20
Alanine	55	4,2	1,5	37	1,4	1,1

(*) La valeur donnée est celle du total : acide glutamique + glutamine + acide pyrrolidone — carboxylique + acide γ-aminobutyrique.

Le tableau II indique la radioactivité des acides organiques et des principaux acides aminés marqués. On constate qu'à la lumière, la synthèse de l'acide malique, de l'acide aspartique, du groupe sérine + glycocolle, est plus intense en atmosphère riche en O_2 (lot IV) qu'en atmosphère pauvre en O_2 (lot I).

A l'obscurité, dans les feuilles ayant fixé au préalable $^{14}CO_2$ à la lumière en présence d'une atmosphère pauvre en O_2 (lots II et III), on observe une β-car-

boxylation active avec synthèse d'acide malique et d'acide aspartique. On observe de même un fonctionnement intense du cycle des acides tricarboxyliques avec marquage des acides citrique, glutamique [3] et succinique. Par contre la radioactivité du groupe sérine + glycocolle et de l'alanine décroît. Il ne peut s'agir d'une synthèse protéique, puisqu'à l'obscurité la protéolyse l'emporte dans les feuilles isolées. Cette décroissance résulte plus vraisemblablement de l'oxydation des acides aminés.

Dans les feuilles ayant fixé $^{14}CO_2$ à la lumière dans une atmosphère riche en O_2 (lots V et VI), on observe ultérieurement, à l'obscurité, une chute analogue de la radioactivité pour le groupe sérine + glycocolle et pour l'alanine. Par contre, et en raison même de leur genèse intense pendant la période d'illumination, la radioactivité de l'acide malique varie très peu et celle de l'acide aspartique diminue. Le marquage progressif des acides citrique, glutamique et succinique est plus faible que dans le cas précédent. Après 4 h d'obscurité dans O_2 pur, l'acide tartrique est marqué (lot III et VI).

L'oxygène agit sur la vitesse de la β-carboxylation qu'il accélère [4] et les molécules d'acide aspartique et d'acide malique sont plus rapidement synthétisées quand l'atmosphère est riche en O_2 (lot IV). Il en est de même pour la sérine et le glycocolle. Ensuite à l'obscurité, en présence de O_2 pur, le cycle des acides tri-carboxyliques fonctionne activement. De plus, l'oxygène favorise, à l'obscurité, la synthèse de l'acide tartrique. Si l'on compare les conditions expérimentales présentes à celles de Stafford et Loewus [5], il apparaît que les hautes tensions d'oxygène permettent d'obtenir plus rapidement de l'acide tartrique marqué.

(1) J. Gyr, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 454.
(2) G. Jolchine, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 38, 1956, p. 481-493.
(3) A. A. Benson et M. Cavlin, *J. Experimental Botany*, 1, 1950, p. 63-68.
(4) A. Moyse, *Physiologia plantarum*, 8, 1955, p. 453-477.
(5) H. A. Stafford et F. A. Loewus, *Plant Physiology*, 33, 1958, p. 194-199.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'imbibition des graines de Rutabaga.*

Note de Mme **Camille Hubac**, présentée par M. Raoul Combes.

L'hydratation des graines de Rutabaga en fonction du temps exprimée en coordonnées logarithmiques, se traduit par deux segments de droites formant une cassure dont l'époque coïncide avec le moment où les graines d'aleurone se transforment en vacuoles. Le coefficient de température (Q_{10}) des réactions conduisant à cet événement est compris entre 1 et 2.

Nous avons cherché à préciser la marche de l'hydratation des graines de Rutabaga (*Brassica campestris*, var. *Napobrassica*, race à collet vert (Crucifère) lorsqu'elles sont trempées dans l'eau distillée à trois températures, l'une relativement basse 4° C, l'autre optimum particulièrement

favorable à une germination rapide de 28° C, enfin une température plus élevée 53,5° C qui permet le gonflement des graines sans leur germination. Nous avons mis en évidence les corrélations entre l'évolution de l'hydratation et les particularités cytologiques de la germination.

Les graines séchées à l'air et contenant environ 6,1 % d'eau du poids total, pesant en moyenne 2 mg sont groupées en lots de 100 ± 0,5 mg. L'imbibition est réalisées dans de petits cristallisoirs à l'obscurité et à température constante, les graines étant juste recouvertes d'eau distillée. Le même lot est suivi d'un bout à l'autre de chaque essai à la même température. Les graines, rapidement essorées sur papier Joseph, sont pesées toutes les heures, puis remises en imbibition. L'augmentation de poids, rapportée au poids initial du lot, indique l'accroissemend du pourcentage d'hydratation qui est exprimé en ordonnées sur un graphique, en fonction du temps d'immersion en abscisses.

La courbe après une rapide ascension initiale tend vers un plafond qui est atteint au bout de 7 h à 53,5° C, de 24 h à 28° C, enfin de 48 h à 4° C. Ce premier temps, dénommé généralement « hydratation physique » est bientôt suivi d'une reprise de poids par une nouvelle rentrée d'eau, dénommée généralement « hydratation biologique » qui accompagne la germination proprement dite et qui est suivie de la sortie de la radicule, marquant le début de la croissance de la jeune plantule [1].

A 28° C, nous avons relevé comme pourcentages d'hydratation les résultats suivants.

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	24
Pourcentage d'hydratation (%)	0	20	28,25	36	41	46	47,5	48,2	50,5

Nous avons transformé en coordonnées logarithmiques les graphiques exprimant la marche de l'hydratation. Celle-ci se traduit par deux segments de droites, de pentes différentes, se raccordant en un point anguleux formant une cassure. Cette singularité, que les graphiques en coordonnées arithmétiques ne permettaient pas de mettre en évidence, se situe après 8 h de trempage à la température de 4° C, après 5 h à 28° C, et après 2 h 15 mn à 53,5° C.

On pourrait s'étonner d'une anamorphose effectuée en coordonnées logarithmiques plutôt qu'en coordonnées semi-logarithmiques. Nous rappellerons qu'un phénomène biologique représentant la manifestation ultime d'interaction entre phénomènes d'allure exponentielle d'équation $y_i = a_i^{x_i}$ se présente par une fonction du type $y_k = x_{a_k}^k$ et donc graphiquement par une droite en coordonnées logarithmiques [2].

Nous avons cherché à savoir si la singularité ainsi mise en évidence dans la marche de l'hydratation était accompagnée ou non de modifications morphologiques ou histologiques dans la graine. En pratiquant d'heure

en heure des coupes colorées, soit au rouge neutre, soit au réactif de Millon, nous avons constaté que le début de la transformation discernable des grains d'aleurone en vacuoles se situe au moment où les courbes d'hydratation en coordonnées logarithmiques présentent la cassure indiquée plus haut. Cette coïncidence se vérifie à chacune des trois températures employées dans nos essais.

Le synchronisme des deux phénomènes suggère l'hypothèse d'une interdépendance que nous avons pensé utile de signaler.

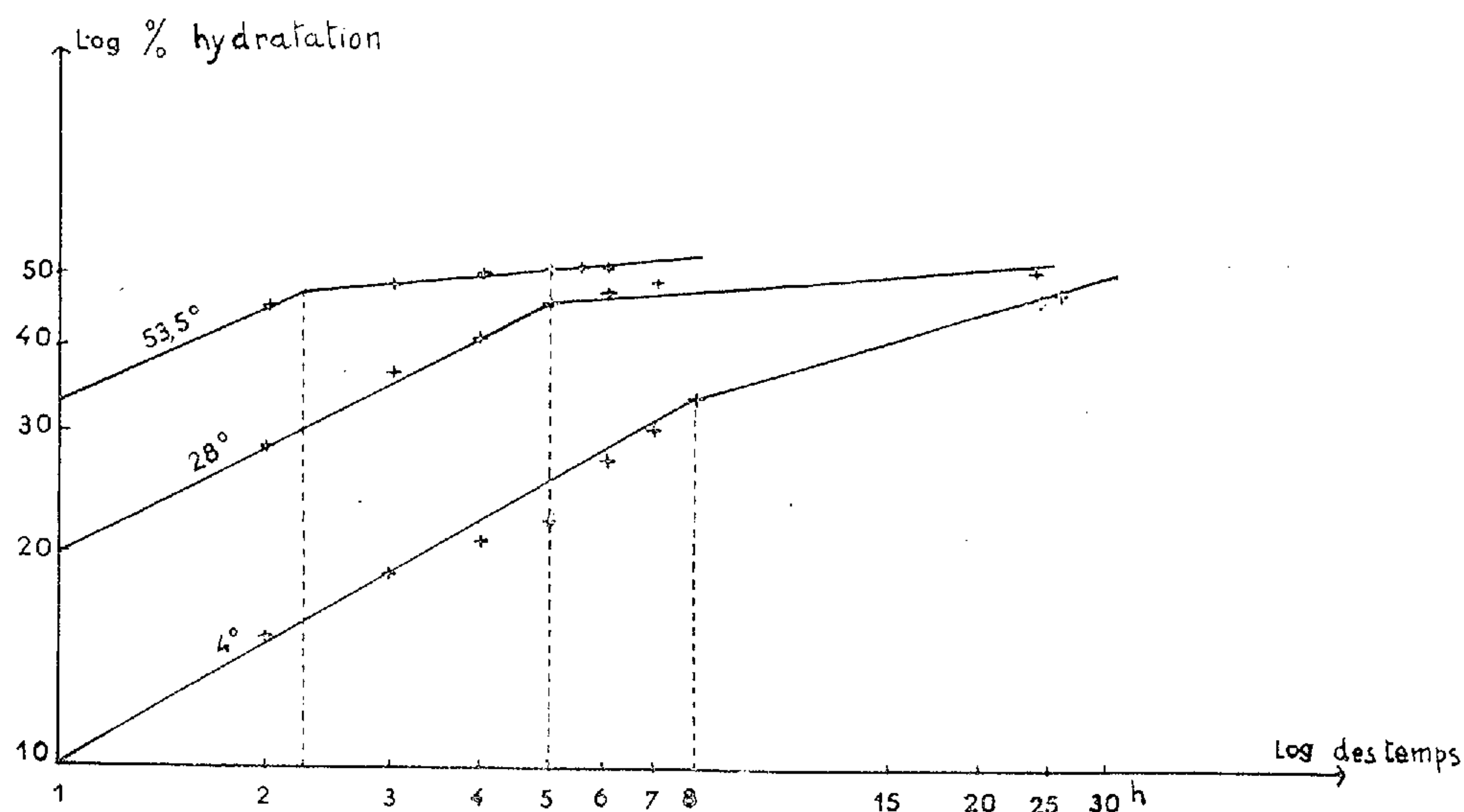


Fig. 1. — Transformation en droites des courbes d'imbibition.

De plus, on aura remarqué que le temps nécessaire pour atteindre le moment critique de la cassure dans la courbe d'hydratation, aussi bien que le début de la transformation des grains d'aleurone en vacuoles, diminue avec l'élévation de température. Le coefficient thermique (Q_{10}) des réactions qui conduisent au déroulement de ces évènements mesuré ici dans l'intervalle + 4 à + 28° C est égal à 1,4 et dans l'intervalle + 28 à + 53,5° C, il est égal à 1,5. Ce coefficient thermique se montre ainsi intermédiaire entre celui des réactions physiques indépendantes de la température ($Q_{10} = 1$) et celui des réactions chimiques directement dépendantes de la température (Q_{10} compris entre 2 et 3), ce qui semble indiquer l'intervention d'une chaîne de réactions les unes physiques, les autres chimiques.

Il résulte de ces observations que le premier temps d'imbibition des graines jusqu'à un premier maximum, qu'on a coutume de dénommer « temps d'hydratation physique » se décompose en au moins deux parties : la première dans laquelle se déroulent les phénomènes d'hydratation

présentant un coefficient thermique intermédiaire entre 1 et 2 et suggérant l'intervention d'une chaîne de réactions physiques et chimiques, l'autre, où les grains d'aleurone ont déjà commencé à se transformer en vacuoles, et où interviennent ainsi des phénomènes biologiques, traduisant déjà le début de la germination proprement dite.

(1) F. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956, p. 287-288.
(2) W. P. NORRIS et col., *Science*, **128**, n° 3.322, 1958, p. 456-468, *cf.* p. 457.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Action des ultrasons sur le pouvoir réducteur des cellules foliaires d'*Élodea *: rôle des méats, rôle de la fréquence ultrasonore.* Note de M. **ROBERT PFIRSCH**, présentée par M. Roger Heim.

Des expériences de suppression de cavitation (par dégazage de l'eau) et de suppression des méats ou espaces intercellulaires naturels (par dégazage de la feuille) démontrent le rôle actif des deux sortes de phases gazeuzes dans l'action des ultrasons sur le test étudié. L'expérience faite en l'absence de cavitation et sous pression réduite inverse l'ordre d'efficacité des fréquences.

Récemment nous avons montré que des destructions cellulaires provoquées par les ultrasons, en l'absence de cavitation, dans les feuilles d'*Elodea* se font par l'intermédiaire des méats gazeux [1]. D'autre part, en étudiant l'action des ultrasons de différentes fréquences sur la cyclose et sur le pouvoir réducteur des feuilles d'*Elodea*, nous avons remarqué qu'en l'absence de cavitation la fréquence élevée produit un effet plus important que la fréquence basse, contrairement à ce que l'on observe en cas de cavitation [2].

Par les expériences qui suivent nous cherchons à mettre en évidence et à préciser la fonction des méats dans l'action ultrasonore des fréquences de 350 et 3 000 kc sur le pouvoir réducteur des cellules foliaires d'*Elodea*. Ce pouvoir réducteur est mesuré par une méthode microcolorimétrique et exprimé en nombres représentant les quantités relatives de nitrate d'argent réduit. Dans toutes les expériences, le temps de traitement est de 5 mn. Nous irradions aux deux fréquences, en empêchant la cavitation par dégazage de l'eau, d'une part des feuilles pourvues de leurs méats, d'autre part des feuilles dont les méats ont été supprimés par un dégazage prolongé. Voici les résultats obtenus, comparés à une feuille témoin non traitée :

Témoin non traité...				28	27	28	26	28	27	27,3			
	350 kc.							3 000 kc.					
Absence de cavitation, présence de méats.	16	15	17	16	18	18	**16,6**	9	12	12	10	11	11	**10,8**
Absence de cavitation et de méats.......	27	28	27	25	26	25	**26,3**	22	24	20	23	25	23	**22,8**

Ces valeurs font apparaître une action importante des deux fréquences sur les feuilles riches en méats en l'absence de cavitation. La fréquence de 3 000 kc exerce une action plus importante que celle de 350 kc. Les feuilles dépourvues de méats ne subissent qu'une faible altération. Dans l'expérience suivante nous introduisons le facteur cavitation en traitant comme précédemment des feuilles riches en méats et des feuilles ayant subi un dégazage. Nous relevons les valeurs suivantes :

	350 kc.							3 000 kc.						
Cavitation et méats..	13	12	13	10	12	12	**12**	18	18	19	18	19	19	**18,5**
Cavitation et absence de méats.........	12	11	12	11	10	10	**11**	16	18	18	16	17	17	**17**

Des nombres de ce tableau nous ne pouvons conclure à une action due aux méats; ici seule la cavitation paraît agir. En comparant dans ces deux tableaux les expériences « cavitation-méats » et « absence de cavitation-méats », nous constatons une inversion de l'ordre d'efficacité des fréquences : en cas de cavitation la fréquence de 350 kc est plus active que celle de 3 000 kc contrairement à ce que l'on constate en absence de cavitation. Dans la condition expérimentale « absence de cavitation-présence de méats », nous supposons qu'un méat agit par un phénomène de résonance et que les méats dont les dimensions correspondent à la résonance de 3 000 kc prédominent. La forme des méats d'une feuille d'*Elodea* s'écartant beaucoup de formes géométriques simples, il nous paraît difficile de procéder à des calculs de résonance, mais nous pouvons agir, dans une certaine mesure, sur la dimension de ces volumes gazeux en faisant varier la pression de l'air sur le liquide du récipient durant le traitement. Les expériences consistent à traiter des feuilles d'*Elodea* dans un récipient clos relié à une trompe à eau et à un manomètre. Nous opérons successivement dans deux conditions : 1° à la pression atmosphérique; 2° à une pression de 10 cm Hg. Les résultats obtenus sont les suivants :

	350 kc.							3 000 kc.						
Pression atmosphérique...	16	15	14	16	15	16	**15,3**	13	10	11	12	10	12	**11,3**
Pression de 10 cm Hg...	10	10	9	11	9	10	**9,8**	14	15	13	15	14	15	**14,3**

L'hypothèse précédemment formulée est en accord avec ces nombres : nous constatons entre les essais à pression normale et à la pression de 10 cm Hg une inversion de l'ordre d'efficacité des fréquences. Nous admettons que, soumis à une dépression, le volume gazeux d'un méat augmente, et que sa fréquence de résonance diminue; il s'accorde à la fréquence relativement basse de 350 kc. Si les méats gazeux présentent une telle plasti-

cité le phénomène doit être réversible. L'expérience le confirme : une feuille est soumise durant 5 mn à une pression de 10 cm Hg; revenue à la pression normale elle est traitée aux ultrasons durant 5 mn. Les valeurs relevées correspondent à celles d'un traitement à la pression normale.

L'ensemble de ces expériences montre l'importance qu'il faut attribuer à la présence de méats gazeux dans une plante lors de son traitement aux ultrasons. Dans certaines fonctions, les méats se substituent aux bulles de cavitation. Dans le cas de la réduction du nitrate d'argent par la cellule, peut-on affirmer que l'action exercée par les bulles est de nature chimique ? Il n'est pas exclu que l'action primaire soit mécanique. Les expériences qui consistent à introduire une variation de pression durant le traitement nous permettent de comprendre le phénomène, plusieurs fois constaté, de l'inversion de l'ordre d'efficacité des fréquences en fonction des conditions d'irradiation.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 349.
(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2361.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

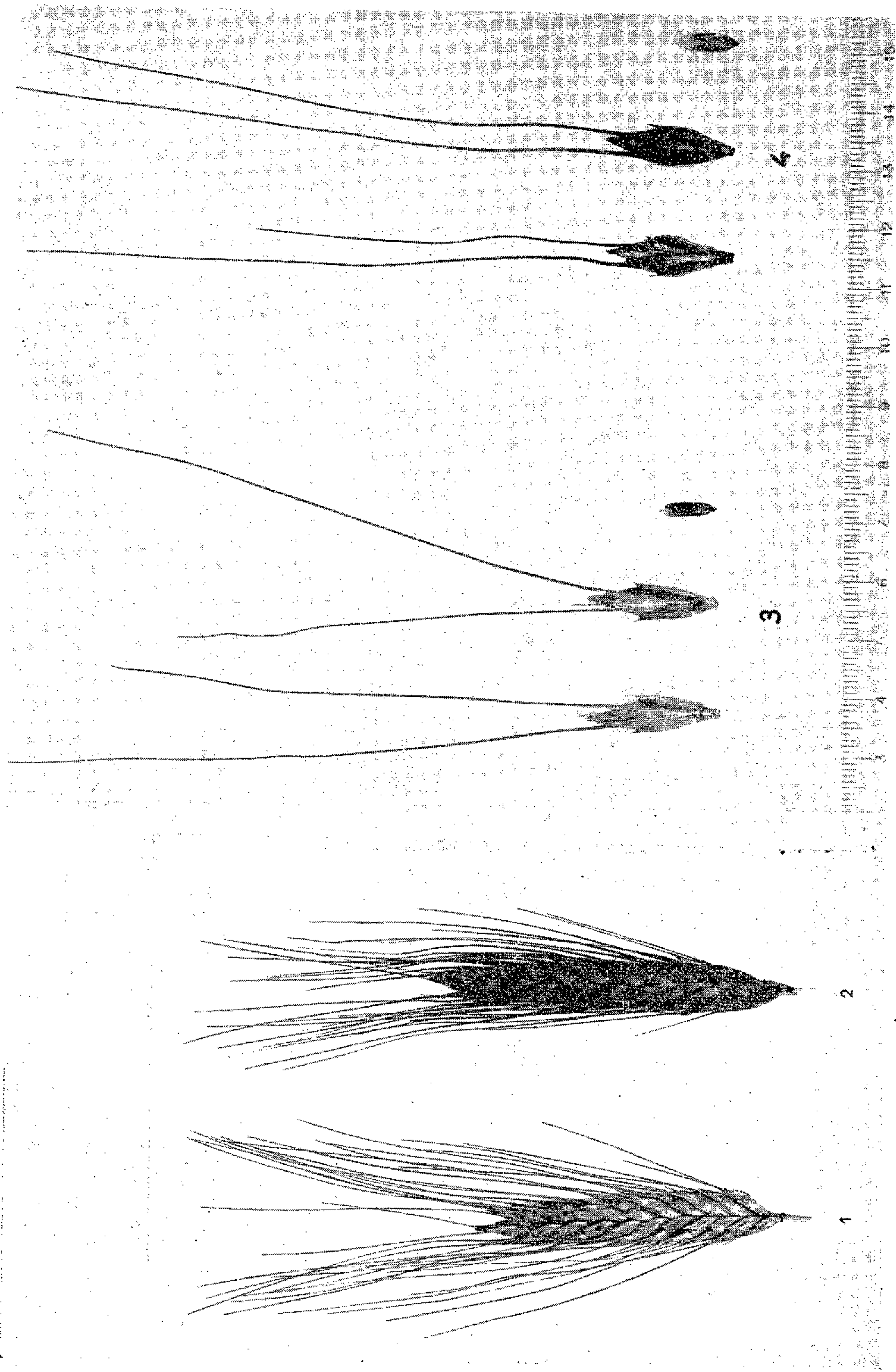
GÉNÉTIQUE. — *Obtention expérimentale d'un autotétraploïde aberrant* (Triticum timonovum) *à partir de* Triticum timopheevi *Zhuk.* Note (*) de MM. **Henri Heslot** et **Raymond Ferrary**, présentée par M. Lucien Plantefol.

A la suite du traitement de *Triticum timopheevi* Zhuk. par la colchicine, un tétraploïde aberrant est apparu ($2n = 56$). Cette forme nous semble présenter assez de différences avec le type de départ pour justifier la création de l'espèce nouvelle *Triticum timonovum*.

L'espèce *Triticum timopheevi* Zhuk. présente un intérêt certain comme géniteur de résistance à divers parasites cryptogamiques. Pour cette raison, nous avons pensé qu'il serait intéressant de chercher à en obtenir un autotétraploïde expérimental. Pour y parvenir, nous avons traité des graines par de la colchicine selon le procédé suivant.

Les graines sont mises à germer sur un papier filtre humide dans une étuve à 20° C, après avoir été orientées l'embryon vers le haut. Lorsque le coléoptile atteint les trois quarts de la longueur du grain (après 48 h environ), on ouvre un volet à sa base, à l'aide d'un microscalpel et l'on dégage ainsi le mamelon méristématique. L'opération se fait sous le contrôle d'une loupe binoculaire.

On a préparé par ailleurs une crème lanolinée à 0,1 % de colchicine. Au moyen d'une fine spatule d'aluminium, la pâte est déposée dans la cavité, au contact même du méristème.



1. Épi de *Triticum timopheevi* Zhuk.; 2. Épi de *Triticum timonovum* sp. nob.;
3. Épillets et grain de *T. timopheevi* Zhuk.; 4. Épillets et grain de *T. timonovum* sp. nob.

Les graines traitées sont ensuite placées en boîte de Pétri sur papier filtre humide et conservées à l'étuve (20° C) pendant 24 h. Les plantules sont alors repiquées dans du terreau et placées en serre, avec un éclairage d'appoint intense. Les plantules survivantes sont mises séparément en pots avant le repiquage définitif en pleine terre.

L'avantage de cette méthode sur les techniques classiques de trempage nous paraît résulter dans le fait qu'ici le système radiculaire n'est pas directement touché et qu'il peut par conséquent assurer normalement ses fonctions.

Au printemps 1955, nous avons traité de cette façon 150 graines de *T. timopheevi*. Huit plantes seulement ont survécu et sont arrivées à épiaison. Sept d'entre elles ne nous ont pas semblé différer du type de départ. Par contre, la huitième se présentait comme une chimère somatique extrêmement nette : certains épis étaient identiques à ceux de *T. timopheevi* type, d'autres au contraire en différaient par leur morphologie et leur pigmentation noire intense. On notera que tout risque d'erreur est éliminé par la méthode que nous avons employée, puisque les plantules sont repiquées isolément à un stade très précoce de leur développement.

Les épis produits par la plante aberrante ont été récoltés séparément. Un contrôle cytologique (comptage du nombre de chromosomes dans les méristèmes radiculaires) a été effectué au printemps suivant sur les graines semées. On a constaté alors l'existence de trois sortes de descendances :

1° descendances identiques morphologiquement à *T. timopheevi* Zhuk. et possédant $2n = 28$;

2° descendances morphologiquement voisines de *T. timopheevi* Zhuk. mais hautement stériles $2n = 28$;

3° descendances différant de *T. timopheevi* Zhuk. par les caractères suivants : $2n = 56$ chromosomes, forme de l'épi, pilosité plus accentuée, grain plus gros. En outre, l'épi est fortement pigmenté en noir.

En ce qui concerne la fertilité, nous avons noté les nombres suivants :

	Nombre d'épillets examinés.	Nombre de grains.	Nombre moyen de grains par épillet.
Mutant à $2n = 56$	89	135	1,5
Triticum timopheevi	82	162	2

La fertilité nous apparaît donc comme très élevée pour un autotétraploïde expérimental.

Depuis son obtention la forme noire à $2n = 56$ a été cultivée (1956-1957-1958) et s'est maintenue stable au travers des générations successives.

Il est manifeste qu'il ne s'agit pas d'un autotétraploïde ordinaire. Certaines des modifications morphologiques (et notamment l'apparition d'une pigmentation noire et le changement de forme des glumes) qui ont

accompagné le doublement du nombre de chromosomes sont probablement dues à une ou plusieurs mutations simultanées. Il nous semble donc légitime de considérer ce type à $2n = 56$ comme une nouvelle espèce de Blé pour laquelle nous proposons le nom et la diagnose qui suivent :

Triticum timonovum sp. nob. : Planta annua, æstiva, ad 120-130 cm alta. Vaginæ foliorum et foliæ hirte villosæ; culmus erectus. Spica densa ($d = 23$-25), imbricata, plana, compressa, maturatione nigra, pubescens, ad 6-9 cm longa, 10-12 mm lata. Rachis maturatione fragilis. Spiculæ trifloræ (tertius flosculus sterilis), biaristatæ. Arista rigida, crenata 8-10 cm longa. Glumæ subturgidæ, ad 10-12 mm longæ, villosæ, unicarinetæ, obtusidentatæ, brevidentatæ (1-2 mm). $2n = 56$.

M. le Professeur Zhukovsky, Directeur de l'Institut de Botanique appliquée et d'amélioration des plantes de Léningrad, ainsi que M. le Docteur Jakubziner, Chef du laboratoire des Blés de cet organisme, après avoir examiné notre Blé, nous ont convaincu de la nécessité d'en faire une espèce nouvelle et ont contribué à la rédaction de sa diagnose.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(*Laboratoire de Génétique de l'Institut national agronomique.*)

ENTOMOLOGIE. — *Action antibiotique de quelques substances provenant de l'Abeille ou de la ruche sur* Bacillus larvæ *et* Bacillus alvei. Note de M. **Pierre Lavie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Faisant suite à l'étude des substances antibiotiques de la ruche sur de nombreuses souches bactériennes ([1]) nous avons voulu vérifier l'action de ces substances sur les deux souches bactériennes de *Bacillus larvæ* et *Bacillus alvei* responsables de deux maladies du couvain de l'*Apis mellifica :* la loque américaine et la loque européenne.

Nous avons éprouvé successivement par la méthode de la dilution :

1° l'extrait alcoolique d'abeilles saines;

2° l'extrait alcoolique d'abeilles dont la colonie était atteinte de Loque américaine (sur *larvæ* seulement);

3° l'extrait alcoolique de pollen en pelotes récolté par les abeilles;

4° l'extrait alcoolique de cire bâtie (très foncé);

5° l'extrait alcoolique de propolis;

6° l'extrait acétonique de miel de colza;

7° l'extrait éthéré de gelée royale.

Suivant la technique habituelle ([2]) les extraits en phase aqueuse furent ajoutés aux milieux de culture employés pour les témoins. Pour *B. alvei* le milieu de culture est un milieu à 10 ‰ de peptone gélosé à 25 ‰;

B. larvæ, plus difficile à élever a été cultivé sur milieu de Dubos au « tween 80 ». Les résultats obtenus sont indiqués en unités actives contenues dans 1 g d'extrait sec ou U = 1000/C; C étant la concentration en milligrammes d'extrait sec nécessaire à l'inhibition totale (concentration double de celle de la dilution limite où il y a encore un léger développement). Les tableaux résument les résultats obtenus.

Actions de quelques substances antibiotiques de la ruche sur B. larvæ.

Extrait.	U.	Observations.
Abeille (extrait alcool)...	2,41 (1,5 ml)	Même extrait que celui éprouvé sur *B. alvei* (2e lot). Le témoin se développe en 12 h. Trouble en 48 h en dessous de la limite (1 ml)
Abeille loque américaine (extrait alcool)........	4,87 (4 ml)	A 3 ml développement en 36 h A 2 ml développement en 24 h Témoin en 12 h
Pollen en pelote (extrait alcool)...............	5,43 (2 ml)	Léger retard Anneau bactérien 36 h avec 1,5 ml » » 24 h avec 1 ml » » 12 h avec témoin
Cire foncée (extrait acétone)................	35,21 (2 ml)	Développement 36 h avec 1,5 ml » 24 h » 1 ml » 12 h » témoin
Propolis (extrait alcool)...	79,36 (2 ml)	Développement 36 h avec 1,5 ml » 24 h » 1 ml » 12 h » témoin
Inhibine de miel de colza (extrait acétone)......	7,14	Développement 36 h avec 100 mg d'extrait sec Développement 12 h avec moins de 100 mg d'extrait sec
Gelée royale (extrait éthéré)	Action avec l'extrait de 3 g de G. R. fraîche	Avec l'extrait de 2 g de G. R., retard de 48 h dans le développement

Actions de quelques substances antibiotiques de la ruche sur B. alvei.

Matériel utilisé.	Moyen d'extraction.	U.	Observations.
Abeille (1er lot)..........	Alcool	7,53	–
» (2e lot)..........	»	7,24	–
Pollen, pelote...........	»	10,86	Retard juste avec la dilution limite
Cire foncée.............	Acétone	93,89	–
Propolis................	Alcool	158,7	–
Inhibine, miel de colza...	Acétone	14,56	–
Gelée royale............	Éther	Action avec l'extrait de 1 g de G. R. fraîche	–

Si nous interprétons les résultats nous constatons les faits suivants : 1° L'action antibiotique des extraits d'Abeilles ou de divers produits

de la ruche est sensiblement parallèle pour *B. larvæ* ou *B. alvei*. C'est-à-dire action très importante des extraits de propolis et de cire sur ces deux bacilles, tandis que les autres extraits sont beaucoup moins actifs.

2° L'action antibiotique des divers extraits est plus marquée envers *B. alvei* qu'envers *B. larvæ* dans tous les cas, et très souvent double ou triple.

3° L'action des divers extraits sur *B. alvei* consiste en une inhibition à partir d'une certaine concentration et un développement normal au dessous de cette concentration. Seul l'extrait de pollen possède en plus un effet retardateur sur le développement de la souche lorsqu'il est ajouté au milieu même en quantité inférieure à la dilution limite nécessaire à l'inhibition.

4° Par contre, l'action des divers extraits sur *B. larvæ* est différente. En effet, *tous les extraits* possèdent une action *retardatrice* sur le développement du bacille, lorsque ceux-ci sont employés en dessous de la dilution inhibitrice.

5° L'extrait d'Abeilles provenant de colonies atteintes de la loque américaine contient deux fois plus d'unités antibiotiques sur *B. larvæ* que l'extrait d'Abeilles saines, *comme si une sécrétion antibiotique « de défense » se produisait à ce moment.*

6° Contrairement à ce que nous supposions, l'action de la gelée royale est très faible sur *B. alvei* et encore plus faible sur *B. larvæ*. Pour *B. larvæ*, il a fallu 30 % de gelée royale dans le milieu pour obtenir l'inhibition totale (pH ajusté) et pour *B. alvei* 10 % seulement.

Conclusion. — L'intérieur de la ruche paraît entièrement tapissé de substances antibiotiques qui montrent une certaine activité vis-à-vis des maladies bactériennes du couvain. Les provisions (pollen et miel) et même dans une faible mesure la gelée royale, participent à cette défense chimique contre les infections (quelle que puisse être son importance réelle qui reste à déterminer).

(1) P. Lavie, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2653.

(2) R. Chauvin et P. Lavie, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 523.

CYTOLOGIE. — *Siège de la jonction nerf-électroplaque dans les organes électriques à électroplaques pédiculées.* Note (*) de MM. **René Couteaux** et **Thomas Szabo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de la distribution des activités cholinestérasiques dans les organes électriques de plusieurs espèces possédant des électroplaques pédiculées permet de situer clairement le niveau de la jonction nerf-électroplaque. En dehors de la localisation synaptique, d'autres localisations sont décrites dont la signification fonctionnelle reste à élucider.

Dans un récent travail sur l'organe électrique d'un Mormyre, *Gnathonemus senegalensis elongatus*, l'un de nous a montré [1], à l'aide de techniques d'imprégnation argentique, que les nombreuses fibres nerveuses myélinisées qui innervent chaque électroplaque se terminent par des « pieds terminaux ». Ces terminaisons nerveuses ne siègent pas comme dans beaucoup d'autres organes électriques sur l'une des faces de l'électroplaque, mais sont distribuées autour de l'extrémité renflée du pédicule composé que forment par anastomoses successives les nombreuses expansions issues de la face postérieure de l'électroplaque (*fig.* 1).

L'ensemble des formations pédiculaires se trouve dans cette description entièrement rattaché à l'électroplaque. Une telle interprétation paraît, à première vue, surprenante et l'on pourrait se demander si les ramifications interposées entre le faisceau de fibres nerveuses myélinisées et l'électroplaque ne correspondent pas, comme l'ont admis d'anciens auteurs, à un système de fibres nerveuses composées innervant l'électroplaque.

Des observations histochimiques antérieures ayant montré que dans les organes électriques de la Torpille et de la Raie [2], ainsi que dans celui du Gymnote [3], le niveau de la jonction nerf-électroplaque est marqué par une importante activité cholinestérasique, il nous a semblé que l'étude de la distribution des activités cholinestérasiques dans l'organe électrique de ce Mormyre était susceptible de fournir un test commode pour décider du siège des articulations synaptiques de cet organe.

Les résultats obtenus à l'aide de la méthode à l'acétylthiocholine de Kœlle, modifiée par Couteaux et Taxi [2], ont pleinement confirmé les conclusions tirées de l'examen des préparations argentiques.

Autour de l'anse pédiculaire que recouvrent de nombreux pieds terminaux, on observe, en effet, une impressionnante concentration de cholinestérase (*fig.* 2). En dehors de cette localisation qui marque de manière si démonstrative le siège de la jonction nerf-électroplaque, les seules régions de l'organe électrique où peut aussi être relevée une importante concentration de cholinestérase, ce sont celles où chaque électroplaque est traversée par les expansions de sa face postérieure qui donnent naissance au pédicule (*fig.* 3). Au niveau de chacune de ces perforations, les membranes de l'électroplaque et du pédicule sont intimement accolées l'une à l'autre. Il semble que la cholinestérase soit surtout accumulée dans la zone d'accolement des deux membranes qui limitent respectivement l'électroplasme du pédicule et celui de l'électroplaque elle-même. L'existence de cette localisation suggère l'hypothèse d'interactions, au cours du fonctionnement de l'organe électrique, entre l'électroplaque et le segment du pédicule qui la traverse.

Des recherches histochimiques analogues ont été entreprises sur les

organes électriques d'autres Poissons présentant également des électroplaques pédiculées.

Chez *Petrocephalus bane*, le pédicule est de même type que celui de *Gnathonemus*, mais ne traverse nulle part l'électroplaque. L'articulation

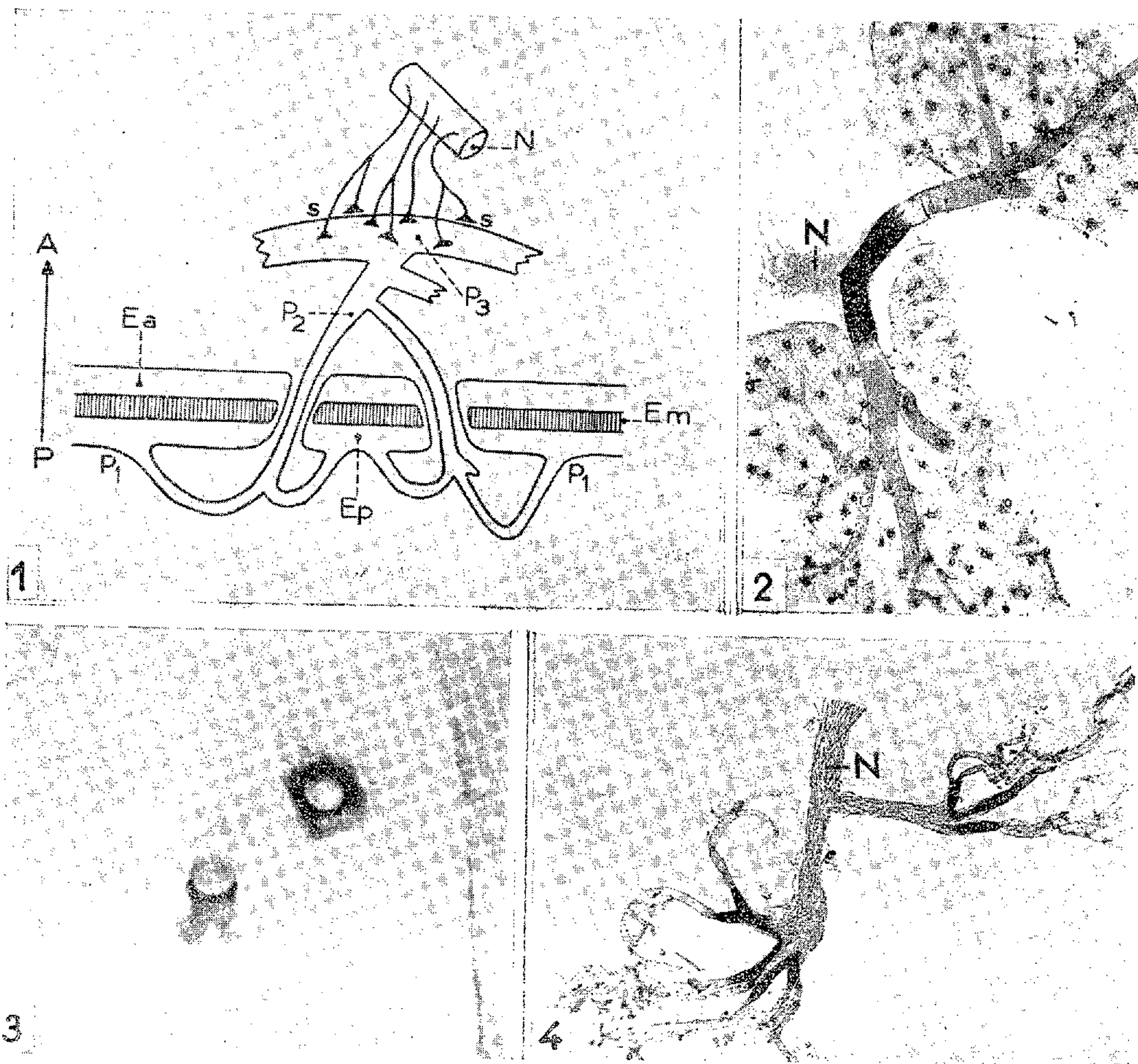


Fig. 1. — Schéma d'une électroplaque de *Gnathonemus sen. el.*. N, nerf; s, zone synaptique; Ea et Ep, couches antérieure et postérieure de l'électroplaque, séparées par une couche moyenne Em, contenant des myofibrilles; P 1, P 2, P 3, formations pédiculaires. Flèche AP : direction antéro-postérieure [d'après Szabo (1)].

Fig. 2. — Électroplaque isolée de *Gnathonemus sen. el.*; Photomicrog. (× 50). Méthode à l'acétylthiocholine (après une fixation de 2 h par la formaline à 10 %; incubation à pH 5, durant 30 mn, à 20°C). Une partie de l'électroplaque a été ôtée de manière à rendre plus visible l'anse pédiculaire où se termine le faisceau de fibres nerveuses myélinisées (N).

Fig. 3. — Même préparation que dans la figure 2, à un plus fort grossissement (× 600). Localisation de l'activité cholinestérasique au niveau de deux perforations de l'électroplaque (visibles dans la partie inférieure de la figure 2). Les membranes de l'électroplaque et du pédicule qui la traverse s'accolent en formant une sorte de tube (vu latéralement pour la perforation de gauche et selon son axe pour celle de droite), où se trouve localisée la cholinestérase.

Fig. 4. — Formations pédiculaires d'une électroplaque de *Mormyrus rume*. Photomicrog. (× 80). Méthode à l'acétylthiocholine. Un faisceau de fibres nerveuses myélinisées (N) se partage entre plusieurs pédicules d'une même électroplaque.

synaptique se trouve, ici aussi, marquée par une forte concentration de cholinestérase et il n'en est pas de comparable dans tout le reste de l'organe électrique.

Chez *Mormyrus rume*, les fibres nerveuses innervant chaque électroplaque se distribuent entre plusieurs pédicules, dont chacun est analogue, quoique de taille beaucoup plus petite, au pédicule unique de *Petrocephalus*. La cholinestérase synaptique de chaque électroplaque se partage, de ce fait, entre les anses terminales de plusieurs pédicules (*fig.* 4).

Des observations sur l'organe électrique du Malaptérure où les électroplaques présentent, comme chez les Mormyres, un pédicule, mais de forme beaucoup plus simple, ont également révélé l'existence d'une localisation synaptique de la cholinestérase. Bien que la concentration enzymatique soit beaucoup moins élevée dans le reste de l'organe électrique, il y a cependant lieu de noter que le pédicule se montre beaucoup plus riche en cholinestérase que l'électroplaque elle-même. Cette différence de concentration cholinestérasique est suffisamment nette pour qu'on puisse penser, malgré les relations de continuité qui unissent leur électroplasme et leur électrolemme, que l'électroplaque et son pédicule jouent probablement dans le fonctionnement de l'organe électrique des rôles très différents.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) Th. Szabo, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2045; *Z. Zellforsch.*, 49, 1958, p. 33.

(2) R. Couteaux et J. Taxi, *Arch. Anat. micro.*, 41, 1952, p. 352.

(3) A. Couceiro, D. F. de Almeida et J. R. C. Freire, *Ann. Acad. Brasil. Ci.*, 25, 1953, p. 205.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la sélectivité des protéines envers le sodium et le potassium en absence et en présence de lipides, en système cinétique*. Note (*) de M. Carel Jan van Oss, Mlle Denise Annicolas et M. Henri Simonnet, présentée par M. Léon Binet.

En utilisant un système cinétique on peut observer la spécificité Na/K des protéines dans des conditions s'approchant beaucoup plus des conditions physiologiques qu'avec des systèmes d'équilibre. Nous avons pu mettre en évidence une sélectivité pour le sodium ou le potassium de l'albumine bovine associée à des lipides hydrosolubles tandis que la même albumine à l'état pur ne manifeste aucune préférence.

En employant un système cinétique, c'est-à-dire un système où des protéines n'ont pas le temps d'atteindre un équilibre avec les ions qui l'entourent, on peut mesurer des interactions entre protéines et cations (ou anions) qui n'existent plus dans un système en équilibre. Pour étudier des protéines en solution il n'existe comme méthode cinétique que l'ultracentrifugation et l'ultrafiltration. Étant donné la complexité des manipu-

lations d'un tel système dans une ultracentrifugeuse et la difficulté d'y prélever des échantillons d'ions exempts de protéines à différents stades de l'ultracentrifugation, nous avons opté pour l'ultrafiltration.

La méthode d'ultrafiltration utilisée est celle de Trautmann et Ambard [1] avec un ultrafiltre oscillant (grand modèle) d'Ambard [2], car c'est la seule méthode qui permette d'éviter le colmatage.

Nous avons toujours utilisé cet ultrafiltre en le remplissant légèrement au-dessus de la moitié de sa capacité totale, soit avec 100 ml d'une solution contenant : 2 % d'albumine bovine pure, dialysée; 10 mMol de Na, 10 mMol de K par litre; et 0,1 % de détergent. Cette solution était ensuite ajustée à pH 7 avec un mélange équimoléculaire de NaOH et KOH.

Chaque fois, nous avons ultrafiltré 80 ml des 100 ml de la solution initiale, à travers la membrane de cellophane (épaisseur à sec de la membrane de cellophane : 0,03 mm), à une pression de 10 kg/cm^2; l'ultrafiltrat a été recueilli en fractions de 10 ou 20 ml, et les concentrations respectives de celles-ci en Na et K, déterminées au photomètre à flamme.

Chaque expérience a été répétée deux ou trois fois, afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Afin d'agiter la solution, nous avons donné un mouvement de va-et-vient à l'ultrafiltre, au rythme de 45 oscillations doubles par minute.

Le calcul des quantités de Na et K retenues par les protéines a été effectué d'après les formules de van Oss [7]. *La quantité de* Na *retenue par les protéines est égale au* Na *total mis à ultrafiltrer, moins le* Na *ultrafiltré à un moment donné, moins la quantité de* Na *qui serait au-dessus de la membrane, au même moment, dans des circonstances identiques, mais en l'absence de protéines.*

Selon Morris et Wright [3], Battley et Klotz [4], Carr [5] et van Os et Koopman van Eupen [6] et selon les expériences d'un de nous [van Oss [7]], la plupart des protéines en solution ne manifestent aucune spécificité envers le Na ou K, dans un système en équilibre. Par contre, Mullins [8] et Steinbach [9] trouvaient avec un système cinétique (mais avec des protéines précipitées ou gélifiées) une certaine sélectivité pour le Na ou le K.

Les expériences de van Oss [7] ont démontré que des protéines pures n'ont aucune spécificité pour le Na ou le K, tandis que diverses fractions protidiques peu purifiées extraites de blanc d'œuf indiquaient une nette préférence pour le Na. Ces fractions protidiques contenaient encore des lipides.

Le fait que des lipides, partiellement à cause de leur différente solubilité pour le Na et le K, semblent, au moins théoriquement, pouvoir prêter une sélectivité aux protéines [Booij [10], Osterhout et Stanley [11]] et aux échangeurs d'ions [Bonhœffer [10], Richter [12]], nous a conduit à étudier

plus attentivement le comportement d'une protéine associée à des lipides hydrosolubles simples comme les détergents.

En effet, nous avons pu constater (*fig.* 1) qu'à pH 7 l'albumine de sérum de bœuf pure avec un détergent cationique fort comme le « Germibac » (bromure de laurylbenzyldiméthylammonium) retient plus de deux fois plus de Na que de K; avec un détergent cationique plus faible comme le « Biocidan » (bromure de cétyldiméthylcyclohexanol ammonium) elle retient environ 20 % de plus de K que de Na; avec un détergent anionique fort comme le laurylsulfate de Na, elle retient environ 20 % plus de K

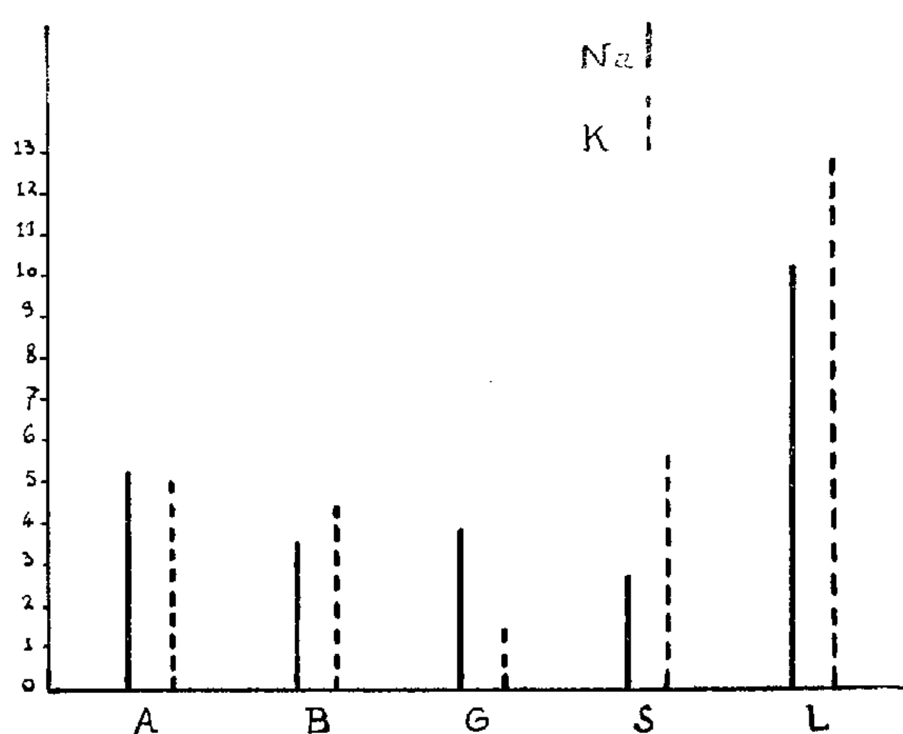


Fig. 1. — Rétention du sodium et du potassium par la sérum-albumine bovine en présence de divers détergents quand 50 % de la solution initiale est ultrafiltrée.
En ordonnée : moles cation, retenues par molécule d'albumine; En abcisse : A, albumine seule; B, albumine plus Biocidan; G, albumine plus Germibac; S, albumine plus savon; L, albumine plus laurylsulfate de sodium.

que de Na; avec un détergent anionique plus faible comme le savon « Sunlight » elle retient jusqu'à trois fois plus de K que de Na (*fig.* 1). Ce même savon associé à l'albumine ne lui fait cependant manifester aucune sélectivité Na/K dans un système *en équilibre*.

La nature de l'anion des sels de Na et de K ajoutés exerce une forte influence sur la charge négative de l'albumine ou du complexe albumine-lipide. Généralement cette charge négative est plus forte en présence de Br′ qu'en présence de Cl′.

La présence de savon, qui a pourtant une charge négative comme l'albumine à pH 7 fait néanmoins diminuer la charge négative du complexe.

Une diminution de la charge négative de l'albumine (due au Br ou à un détergent donné ou à un changement de pH [Van Oss [7]] semble aller de pair avec une sélectivité augmentée pour le Na ou le K.

La sélectivité des protéines pour le Cl et le Br, ainsi que l'influence de substances plus physiologiques (tels que des stéroïdes, des glucosides,

l'histamine, la glycyrrhizine, etc.) sur la sélectivité des protéines, est en cours d'étude.

Conclusions. — Nous avons pu démontrer expérimentalement, pour la première fois, un mécanisme par lequel des protéines peuvent être amenées à distinguer entre le Na et le K. En effet, notre modèle se rapproche des conditions physiologiques naturelles du fait que les protéines s'y trouvent rarement à l'état pur, mais le plus souvent associés, notamment à des lipides, et du fait qu'un système cinétique se rapproche également plus des systèmes physiologiques réels qu'un système en équilibre. Cette étude peut ouvrir la voie à des recherches plus approfondies sur les conséquences physiologiques, pathologiques et thérapeutiques des équilibres du Na et du K.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) S. TRAUTMANN et L. AMBARD, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 220.
(2) Ultrafiltre oscillant de L. Ambard.
(3) R. MORRIS et R. D. WRIGHT, *Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci.*, 32, 1954, p. 669.
(4) E. H. BATTLEY et M. KLOTZ, *Biol. Bull.*, 1951, p. 101-215.
(5) C. W. CARR, *Arch. Biochem. Biophys.*, 62, 1956, p. 476-484.
(6) G. A. G. VAN OS et J. H. M. KOOPMAN VAN EUPEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 76, 1957, p. 390.
(7) C. J. VAN OSS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 77, 1958, p. 479.
(8) L. J. MULLINS, *Federation Proc.*, 1, 1942, p. 61.
(9) H. B. STEINBACH, *Amer. J. Physiol.*, 163, 1950, p. 236.
(10) H. L. BOOIJ, *Koll. Z.*, 136, 1954, p. 16.
(11) W. J. R. OSTERHOUT et W. M. STANLEY, *J. Gen. Physiol.*, 15, 1932, p. 667.
(12) K. F. BONHOEFFER, *Disc. Faraday Soc.*, 21, 1950, p. 219.
(13) G. RICHTER, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 12, 1957, p. 247.

PHYSIOLOGIE ZOOLOGIQUE. — *Influence de la température sur le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille hypophysectomisée.* Note de M. **JACQUES LELOUP**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La variation de la température du milieu extérieur ne modifie pas nettement le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille hypophysectomisée alors que la thyroïde de l'Anguille normale est considérablement activée par l'augmentation de température. Le facteur température agit donc sur la thyroïde de ce Téléostéen par relais hypophysaire.

Le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille normale (*Anguilla anguilla* L.) est d'autant plus intense que la température du milieu extérieur est plus élevée (1). Afin de déterminer le rôle éventuel de la sécrétion thyréotrope hypophysaire dans cette activation thyroïdienne nous avons étudié l'in-

fluence de la température sur la fonction thyroïdienne de l'Anguille hypophysectomisée.

69 Anguilles argentées provenant de la Somme (série 1, poids : 170 à 390 g) ou de l'Aveyron (série 2, poids : 155 à 272 g) sont hypophysectomisées en janvier-février un mois environ avant l'injection de ^{131}I. Le protocole opératoire (temps d'acclimatation aux températures choisies, dose de radioiode injecté, temps de sacrifice après l'injection) et les techniques de mesure de la radioactivité et de dosage de l'iode stable (^{127}I) utilisés sont identiques à ceux adoptés pour l'étude de l'influence de la température sur la fonction thyroïdienne des Anguilles normales ([1]), les deux groupes d'expériences ayant été réalisés simultanément. La série 1 comprend trois lots d'animaux maintenus respectivement à 9, 17 ou 25 ± 1° C, et la série 2, deux lots maintenus à 6,5 ± 1,5° C et 25 ± 1° C.

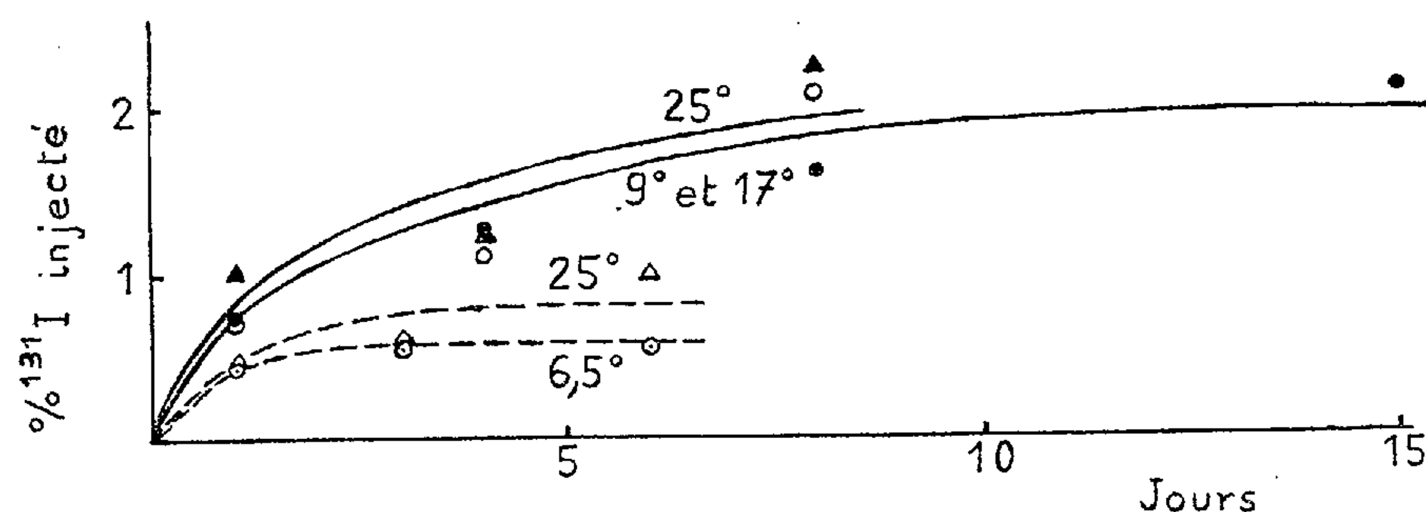


Fig. 1. — Fixation du radioiode dans la thyroïde de l'Anguille hypophysectomisée en fonction du temps écoulé après l'injection de ^{131}I et de la température du milieu extérieur (série 1 : ——— série 2 : - - - - -).

L'examen des courbes de fixation de ^{131}I dans la thyroïde des Anguilles hypophysectomisées en fonction du temps après l'injection (*fig.* 1) et la comparaison avec les courbes obtenues chez les Anguilles normales ([1]) permettent les observations suivantes : *a.* pour une température comparable la fixation est plus faible dans la série 2 que dans la série 1; la persistance chez l'Anguille hypophysectomisée de cette différence déjà signalée chez les Anguilles normales ([1]) semble indiquer que le fonctionnement de base de la thyroïde s'établit à un niveau plus élevé dans la série 1; *b.* dans une même série expérimentale la température ne semble pas modifier nettement la cinétique de la courbe de fixation; il faut toutefois signaler que dans la série 2 la fixation au temps 6 jours est environ deux fois plus élevée à 25° qu'à 6° mais la différence n'est pas significative; *c.* à une même température la fixation est plus faible chez les Anguilles hypophysectomisées que chez les Anguilles normales, fait déjà signalé antérieurement ([2]); la différence est d'autant plus importante que la température et le fonctionnement de base de la thyroïde sont plus élevés.

La répartition du radioiode intrathyroïdien entre les fractions iodées (iodure, iodotyrosines, iodothyronines) ne présente pas de variations nettes en fonction de la température, sauf dans la série 2 au temps 6 jours où la proportion d'iodure est significativement plus faible ($P < 0,05$) à 25° qu'à 6°. L'iode stable thyroïdien évalué seulement dans la série 2 et exprimé en microgrammes de ^{127}I pour 100 g de poids corporel diminue légèrement lorsque la température s'élève : il est de $6,61 \pm 0,37$ µg à 6° et $5,49 \pm 0,71$ µg à 25°, cependant la différence n'est pas significative.

Dans le plasma le radioiode disparaît à une vitesse sensiblement équivalente quelle que soit la température. Cette similitude se retrouve également pour l'excrétion de ^{131}I dans le milieu extérieur qui ne diffère pas à 6 et 25° (série 2). Aux intervalles de temps considérés, aucun iode hormonal marqué n'apparaît dans le plasma. La teneur en iode stable du plasma évaluée dans la série 2 est sensiblement identique dans les deux groupes : $56,7 \pm 8,8$ µg de ^{127}I pour 100 ml de plasma à 6° et $53,2 \pm 19,3$ µg à 25°; cependant l'iode hormonal est significativement plus faible ($P < 0,02$) à 25° ($14,2 \pm 2,2$ µg) qu'à 6° ($22,4 \pm 1,7$ µg).

En dehors de cette diminution de l'iode hormonal, sur laquelle nous reviendrons, l'ensemble des résultats résumés ci-dessus indique que la variation de température ne semble pas modifier nettement le fonctionnement thyroïdien de l'Anguille hypophysectomisée alors que ce même facteur agit d'une façon considérable sur la thyroïde de l'Anguille normale. Sans exclure totalement une influence directe de la température sur la thyroïde, influence qui se traduirait par la liaison organique intrathyroïdienne plus élevée de ^{131}I au temps de 6 jours et par la légère diminution de ^{127}I thyroïdien dans la série 2 à haute température, il est évident que le facteur température agit essentiellement sur la thyroïde par l'intermédiaire de l'hypophyse. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette intervention de l'hypophyse : soit une sensibilité plus grande de la thyroïde à l'hormone thyréotrope à haute température, soit une augmentation de la sécrétion d'hormone thyréotrope. La seconde hypothèse paraît seule vraisemblable puisque M. Fontaine et Y. A. Fontaine (3) ont montré que la thyroïde d'un Téléostéen, la Truite, est aussi sensible à 10° qu'à 20° à des extraits hypophysaires thyréostimulants d'Anguille.

Cette hypersécrétion d'hormone thyréotrope est vraisemblablement déclenchée, selon un mécanisme homéostasique analogue à celui bien démontré chez les Mammifères, par une diminution de la teneur en hormones thyroïdiennes du milieu intérieur de l'Anguille à haute température. En effet, l'élévation de température détermine chez l'Anguille normale ou hypophysectomisée une augmentation de l'utilisation périphérique de la thyroxine mise en évidence après injection de thyroxine marquée par ^{131}I (4); il en résulte une diminution de la quantité d'hormone

circulante observée ci-dessus chez l'Anguille hypophysectomisée, mais non chez l'Anguille normale parce qu'elle est dans ce dernier cas compensée par l'augmentation de la sécrétion thyroïdienne sous l'influence de l'hormone thyréotrope. Les expériences de Fortune ([5]) semblent aussi en faveur de l'hypothèse proposée. Cet auteur a montré chez *Phoxinus* et *Lebistes* que la réaction histologique de la thyroïde à la thiourée, réaction qu'il est classique d'attribuer à la sécrétion thyréotrope, est d'autant plus rapide et accentuée que les Poissons sont maintenus à une température plus élevée. Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : les besoins en hormones thyroïdiennes étant plus élevés à haute température, la diminution du stock hormonal circulant et, par conséquent, la réaction hypophysaire consécutive à cette diminution sera d'autant plus rapide et plus forte que la température sera plus élevée.

([1]) J. Leloup, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2454.
([2]) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 255.
([3]) M. Fontaine et Y. A. Fontaine, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 169.
([4]) J. Leloup, Résultats inédits.
([5]) P. Y. Fortune, *J. exp. biol.*, 32, 1955, p. 504.

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum, Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Variations de l'ultrastructure des tubes de Malpighi et leur fonctionnement chez* Gryllus domesticus (*Orthoptère* Gryllidæ). Note de M. **André Berkaloff**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ultrastructure des tubes de Malpighi, telle que l'ont décrite Beams, Tahmisian et Devine ([1]), présente en fait, de nombreuses variations dont certaines, du fait de leur amplitude, impliquent soit l'existence de plusieurs catégories cellulaires, soit de transformations profondes d'une seule catégorie. Nous avons étudié ces variations chez *Gryllus domesticus*.

Les cellules des tubes de Malpighi sont caractérisées, avant tout, par leur système de β-cytomembranes; elles sont très comparables en cela aux cellules du tube contourné du rein des Vertébrés.

Ces β-cytomembranes sont assez variables d'aspect et sont, soit ouvertes vers le centre cellulaire en cloisons radiales, soit fermées et limitent alors des compartiments isolés à la périphérie cellulaire.

Le passage d'une forme à l'autre pose des problèmes et Rhodin ([2]), après avoir admis, dans le cas du rein, qu'il y avait rupture des β-cytomembranes, a émis l'hypothèse que les cloisons ouvertes étaient des invaginations de la membrane cellulaire dans lesquelles s'insinuaient des digitations des cellules voisines ([3]). Or nous avons vu dans de nombreux cas

se former des perforations dans les β-cytomembranes (*fig.* 6). Il y aurait donc bien passage d'un type à l'autre de β-cytomembrane par rupture.

Le maximum de développement des β-cytomembranes semble correspondre à l'apparition des grains d'urates et au début de leur accroissement, la rupture à la fin de cet accroissement. Cette phase de ruptures intenses peut mener à un véritable effondrement du système de β-cytomembranes.

Toutes ces variations de détail par rapport au type classique sont, sans aucun doute, en rapport avec les modifications de l'absorption.

On trouve par ailleurs un type cellulaire très différent, caractérisé par un cytoplasme pratiquement dépourvu d'inclusions, par un système de β-cytomembranes fermées et imperforées (*fig.* 7). De plus, les membranes flexueuses qu'on trouve constamment associées aux β-cytomembranes ont ici disparu.

Les figures 1 à 4 nous montrent plusieurs de ces cellules. L'élimination des grains d'urates est assez rapide, comme nous l'avions supposé ([4]) et comme le montre la figure 2. Cette épuration cellulaire explique l'existence de cellules dépourvues de granulations. D'autre part, cette élimination ne doit pas être totale et doit se faire en plusieurs étapes. En effet, il est très fréquent de trouver parmi les tubes d'un individu donné des tubes présentant un aspect curieux (*fig.* 1 et 4) : la portion de la cellule dirigée vers l'extrémité aveugle du tube est chargée de granulations, l'autre en est dépourvue ou en contient de très petites. La forte taille des grains indique qu'il ne peut s'agir d'un début de dépôt. Il semble bien que ces cellules soient des cellules qui ont éliminé une partie de leurs grains. Il y a manifestement un gradient intracellulaire, l'élimination ayant lieu plus tôt dans la portion claire de la cellule.

La figure 7 nous montre, juxtaposées, la partie épurée d'une cellule et la partie chargée de la cellule voisine. La cellule épurée ne présente aucun signe de dégénérescence.

Il semble donc que les cellules des tubes de Malpighi de *Gryllus* aient un fonctionnement de cellule excrétrice mérocrine, le produit d'excrétion étant une purine. Le phénomène de l'excrétion, du moins dans le cas des produits d'excrétion figurés, serait beaucoup plus fonction de la charge de la cellule que des variations du milieu intérieur; en effet, nous trouvons des cellules en pleine charge, en début de charge ou vides. Ce fonctionnement écarterait beaucoup les tubes de Malpighi de *Gryllus* des tubules rénaux des Vertébrés et même de ceux d'autres insectes comme *Rhodnius* où Wigglesworth a montré que les grains d'acide urique se forment dans la lumière du tube, du fait de la réabsorption des bases par des cellules différenciées ([5]).

Dans le cas de *Gryllus*, il semble que le phénomène soit accéléré et que

la précipitation se fasse dans la cellule elle-même qui se débarrasse de sa charge par un procédé mérocrine, ce qui n'exclue d'ailleurs pas des phénomènes de réabsorption portant sur l'eau et les sels solubles de la lumière. Ici le phénomène de l'excrétion serait un phénomène partiellement alternatif ne nécessitant pas l'existence de plusieurs catégories cellulaires qu'on cherche depuis longtemps en vain [Ramsay ([6])].

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Tous les clichés de cette planche se rapportent à des tubes observés *in vivo* dans le sang de l'insecte.

Fig. 1. — Deux tubes de Malpighi dont l'un (T) est en pleine charge et l'autre (T′) est déjà partiellement épuré sont visibles sur ce cliché. Noter l'aspect du tube (T′) et la taille des grains qui remplissent la partie encore chargée de la cellule (× 375).

Fig. 2. — Cellule (C_1) en voie d'épuration face à une cellule encore chargée (C_2). On peut observer dans la lumière les grains (gr) éliminés et la transformation de la bordure interne de la cellule en bordure en brosse typique (× 650).

Fig. 3. — Tube où certaines cellules se sont débarrassées de leurs granulations tandis que d'autres sont encore chargées. On voit nettement que le phénomène de décharge n'est pas synchrone dans tout le tube et que les cellules fonctionnent d'une façon autonome (× 250).

Fig. 4. — Tube en cours d'épuration cellulaire. On peut remarquer que dans la partie épurée de la cellule des grains sont déjà en train d'apparaître, on distingue très bien les deux générations de grains (× 250).

Planche II.

Les planches qui suivent représentent des clichés pris au microscope électronique.

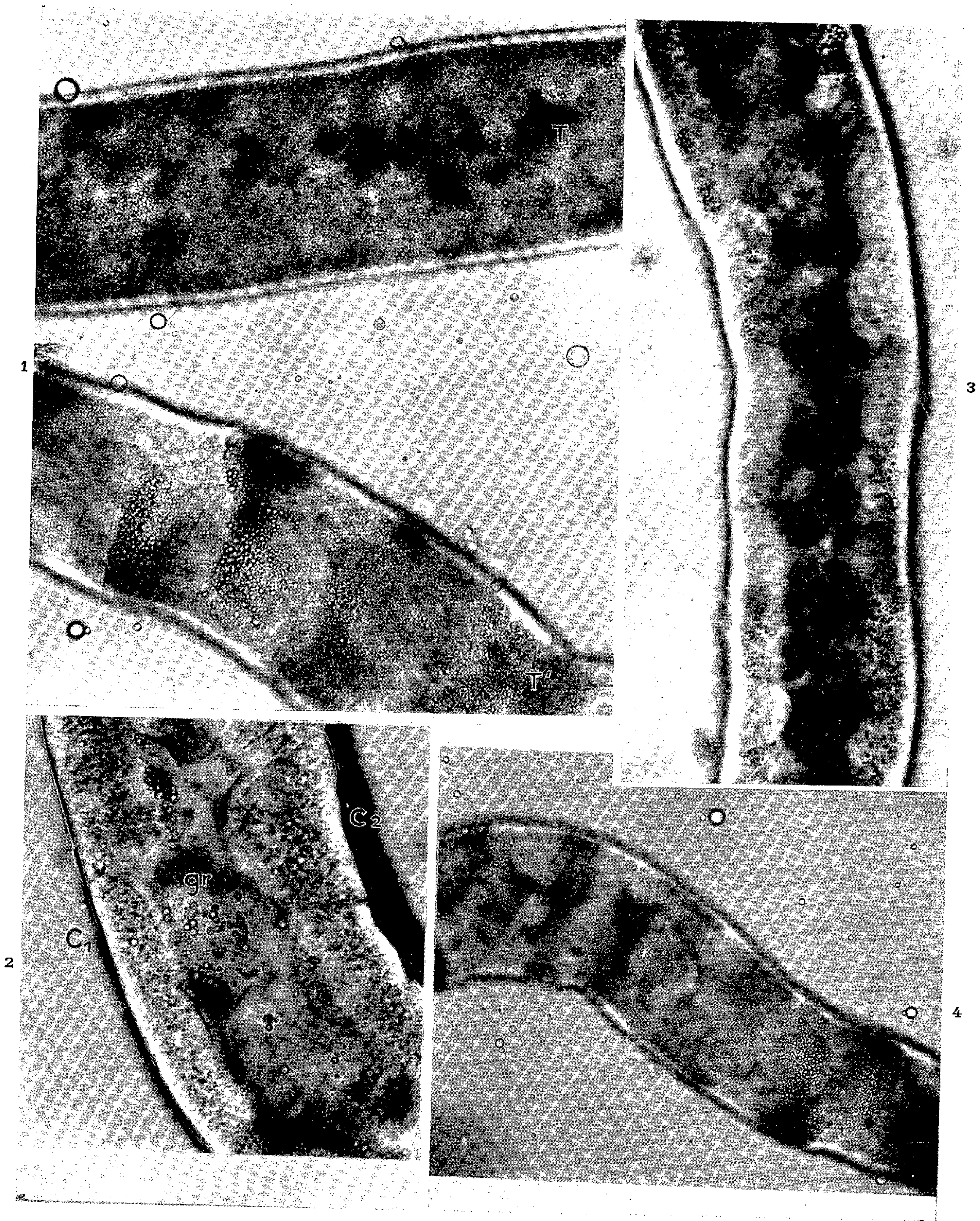
Fig. 5. — Aspect d'un système de cytomembranes en plein fonctionnement. Les membranes très développées sont pratiquement toutes entières. Des grains d'urates (gr) sont en formation. On peut noter l'association très fréquente de membranes flexueuses (mf) avec les β-cytomembranes. En (ba) on distingue la basale qui enveloppe le tube extérieurement (× 33 500).

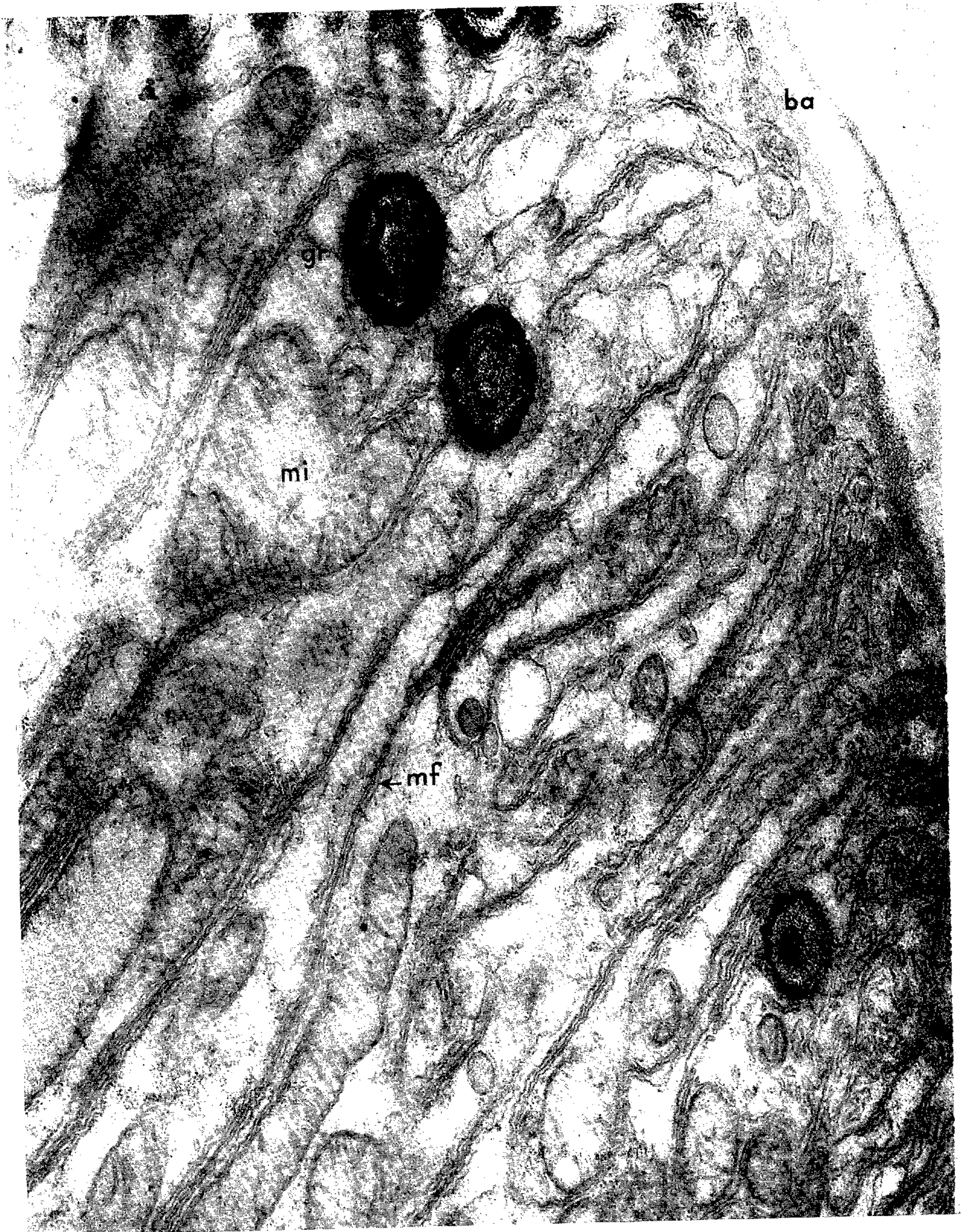
Planche III.

Fig. 6. — Cellule en plein fonctionnement où les β-cytomembranes sont toutes du type ouvert. Ces membranes sont associées, d'une part aux membranes flexueuses et, d'autre part, aux mitochondries (mi) qui sont toutes allongées radialement. De nombreuses perforations apparaissent notamment en (pf_1) et en (pf_2), dans ce dernier cas il s'agit de l'extrémité interne d'un des compartiments externes qui s'est pratiquement complètement détachée par suite de l'apparition de nombreuses perforations (× 53 000).

Planche IV.

Fig. 7. — Cellule ayant éliminé la plupart de ses grains. Noter le système de β-cytomembranes réduit (cm) formé de membranes imperforées et fermées. On peut noter la différence appréciable de taille entre les mitochondries (mi_1) du cytoplasme central et les


T
1
T'
3
C2
gr
C1
2
4



5



6



7

mitochondries (mi_2) des compartiments externes. La basale (ba) et la lumière (lt) du tube indique l'orientation de la cellule. En (gp) on distingue les globules pigmentaires (× 17 000).

(1) H. W. Beams, Tahmisian et R. L. Devine, *J. Bioch. and Bioph. Cyt.*, 1, n° 3, 1955, p. 197-202.
(2) J. Rhodin, *Correlation of ultrastructural organization and function in normal and experimentally changed proximal convoluted tubule cells of the mouse kidney*, Aktiebolaget Godvil, Stockholm, 1954.
(3) J. Rhodin, *Verhandlung der Deutsch. Gesell. für Path.*, 41, Tag, 1956, p. 275-284.
(4) A. Berkaloff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2807.
(5) V. B. Wigglesworth, *J. Exp. Biol.*, 8, 1931, p. 411-451.
(6) J. A. Ramsay, *J. Exp. Biol.*, 32, 1955, p. 183-216.

(Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.)

BIOLOGIE. — *Données sur les phénomènes externes de l'émission des spermatophores chez les Symphyles (Myriapodes).* Note de Mme **Lisianne Juberthie-Jupeau**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans un travail précédent (1956) (1), nous avons signalé et décrit le spermatophore de *Scutigerella immaculata* Newport. Nos observations, à cette date, avaient porté sur des mâles et des femelles élevés individuellement dans des boîtes de Pétri, et nous avions remarqué, uniquement dans les boîtes contenant des mâles, des formations dans lesquelles nous avions reconnu des spermatophores. Ceux-ci sont déposés au hasard, en grand nombre, sans que la présence de la femelle soit nécessaire. Grâce à de fréquents examens de nos élevages, nous avons observé l'émission de spermatophores par plusieurs mâles; chez certaines trois ou quatre émissions consécutives ont été suivies.

Nos observations ont été faites à la loupe binoculaire, en général à la lumière du jour faible (atténuée parfois par un écran), à des heures très variées et à la température du laboratoire, soit 20° C environ. Afin d'avoir au maximum la possibilité d'observer l'accomplissement du phénomène, nous avons examiné les animaux vers le milieu de leur intermue, car c'est aux environs de cette période qu'ils déposent le plus grand nombre de spermatophores.

L'émission des spermatophores s'accomplit de façon identique d'un individu à l'autre et selon le processus suivant :

1. *Période préparatoire.* — Le comportement d'un animal qui va émettre

un spermatophore se modifie. A la marche normale (*fig.* 1) fait suite une marche saccadée, entrecoupée d'arrêts au cours desquels il lève la tête

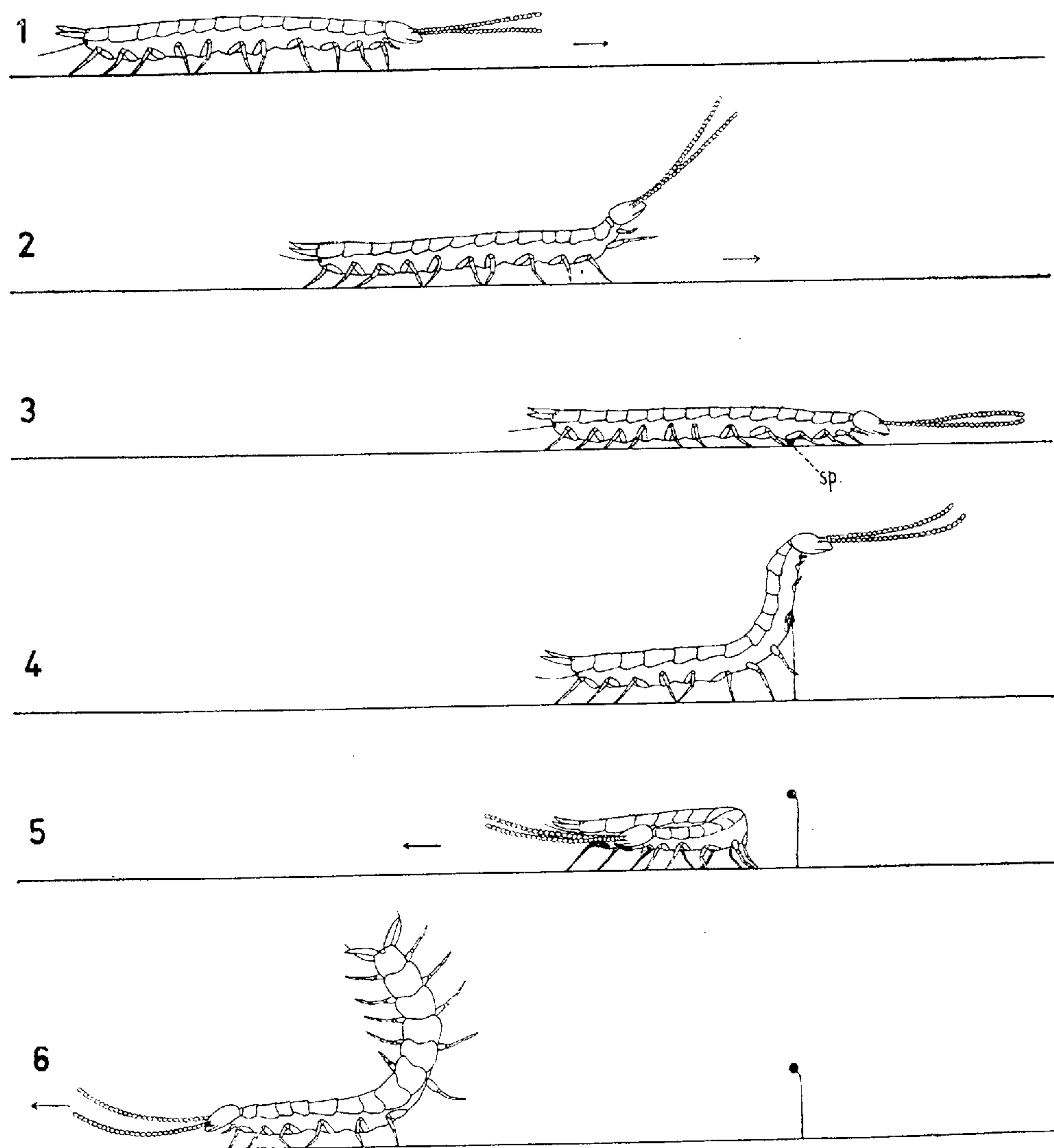


Fig. 1. — Attitude normale de marche.
Fig. 2. — Position au cours d'un arrêt de la période préparatoire.
Fig. 3. — Fixation du spermatophore au sol.
Fig. 4. — Attitude en fin d'émission du spermatophore.
Fig. 5. — Demi-tour de l'animal.
Fig. 6. — Contorsion vers le haut de la partie postérieure du corps.
Les flèches indiquent le sens de déplacement de l'animal; sp., spermatophore.

et le tronc jusqu'à la 2[e] paire de pattes comprise (*fig.* 2), et après lesquels il repart. Les antennes, pendant cette marche s'agitent fébrilement. Au cours de cette phase qui dure quelques dizaines de secondes, l'animal

se déplace de 10 à 15 cm en moyenne. Ce comportement est le prélude à l'émission d'un spermatophore.

2. *Émission proprement dite.* — Après ce déplacement caractéristique l'animal s'arrête, la tête animée de mouvements verticaux, rapides et de faible amplitude. Les flancs (chez les Symphyles complètement membraneux), de la région du tronc comprise entre les pattes de la 3e et de la 5e paire, sont alors l'objet de contractions latérales au cours desquelles une substance émise par l'orifice génital est collée au substrat (*fig.* 3) (on sait que l'orifice génital s'ouvre entre les pattes de la 4e paire). Cette première phase de l'émission proprement dite dure une dizaine de secondes.

La phase suivante est constituée par une élévation de la région antérieure du corps de l'animal. La tête se lève la première, puis le tronc se redresse lentement, de façon régulière, l'élévation se propageant vers l'arrière, toujours jusqu'à la 5e paire de pattes y comprise. Au fur et à mesure de cette élévation, la région soulevée se cambre vers l'arrière, la tête restant dirigée vers l'avant. Au maximum d'élévation (*fig.* 4), la tête horizontale fait presque un angle droit avec la région soulevée qui, elle-même, fait presque un angle droit avec la partie du corps restée au sol. Les pattes soulevées sont tendues latéralement, immobiles ou parfois agitées de frémissements rapides au niveau des tarses. Les antennes dirigées vers l'avant en formant un V, sont rectilignes ou incurvées vers le haut ou latéralement; elles peuvent accuser quelques oscillations brèves. C'est au cours de cette phase dont la durée varie de 45 s à 1 mn que le pédicelle du spermatophore est étiré et la tête émise.

Le spermatophore terminé, l'animal se dégage en effectuant un demi-tour (*fig.* 5). Prenant appui sur les sept paires de pattes restées au sol, la région antérieure du corps s'abaisse, pivote au niveau de la portion du tronc comprise entre la 5e et la 6e paire de pattes et se dirige vers l'arrière. L'animal part ensuite dans la direction opposée à celle de son arrivée et, ainsi, ne marche jamais sur le spermatophore émis.

3. *Période de contorsions consécutive à l'émission.* — Le demi-tour effectué, l'animal s'éloigne de son spermatophore et entre dans une agitation en apparence désordonnée. Au cours d'arrêts survenant dans une marche irrégulière, la partie postérieure du corps, à partir de la 7e paire de pattes, devient la proie de contractions intenses, en nombre variable, qui la font s'arquer dans des directions diverses; elle se tord à droite et à gauche balayant ainsi la surface d'un demi-cercle, les pattes de cette région du corps, aplaties au sol, effectuant des marches latérales; elle s'arque aussi dans le sens vertical vers le bas et vers le haut; dans ce dernier cas (*fig.* 6), les cinq dernières paires de pattes sont soulevées au-dessus du sol; il s'adjoint souvent à ce mouvement, une rotation de la partie redressée, de 90° autour d'un axe longitudinal (*fig.* 6). Les filières, habituellement

immobiles, s'écartent ou se rapprochent, se redressent ou traînent à terre. Cette agitation a lieu assez loin du spermatophore qui ne subit ainsi aucun dommage; elle dure de 30 à 40 s. L'animal entre ensuite dans une période de repos complet pouvant durer 30 mn.

A la suite des observations relatées on conclut que les mâles de *Scutigerella immaculata* émettent leurs spermatophores selon un processus constant qui comprend : 1° une période préparatoire; 2° l'émission proprement dite comportant d'une part, la fixation, l'étirement du pédicelle et l'émission de la tête du spermatophore, et, d'autre part, le dégagement de l'animal par un demi-tour; 3° une période de contorsions consécutive à l'émission. Actuellement nous ne pouvons que faire des suppositions sur la signification de cette troisième période que des travaux en cours tentent d'établir.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1164.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *La chronaximétrie appliquée à l'étude des substances cancérigènes et des substances antimitotiques.* Note de MM. **Raoul Lecoq**, **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. René Fabre.

La méthode des injections décalées, dans laquelle l'injection préalable d'une substance cancérigène est suivie (alors que semble avoir cessé la perturbation nerveuse) de l'injection seconde d'une substance antimitotique, montre une neutralisation des effets nerveux de la seconde injection; il en est de même quand l'injection de l'antimitotique précède l'injection cancérigène.

La méthode chronaximétrique nous a permis de révéler, par les réactions antagonistes chroniques, comme par la recherche des antagonismes au moyen d'injections décalées, l'action neutralisante de certaines vitamines vis-à-vis de l'alcool, la résistance de certains microbes aux antibiotiques essayés, les activités antagonistes de certaines vitamines et de certaines hormones, entre elles et *vice versa*. Nous avons pensé que la méthode chronaximétrique pourrait être également utile dans l'étude des substances cancérigènes et des substances antimitotiques.

La production expérimentale du cancer chez l'animal, qui utilisait autrefois le goudron, fait maintenant appel à des substances chimiques pures, de synthèse, parmi lesquelles nous avons retenu les 3.4-benzopyrène, 1.2.5.6-dibenzanthracène, méthylcholanthrène, orthoaminoazotoluène et paradiméthylaminoazobenzène. Les trois premiers sont des hydrocarbures aromatiques et appartiennent au groupe des stéroïdes et

les deux derniers sont des composés azotés à activité cancérigène hépatique élective. Nous nous sommes proposés de les étudier, conjointement à quatre substances antimitotiques : l'aminoptérine, l'éthylène-imine-quinone (E 39), le chlorhydrate de méthyl-bis-chloréthylamine et le désacétylméthylcolchicène, en vue de rechercher notamment les antagonismes pouvant se manifester entre ces deux groupes de produits d'activités inverses.

Tous nos essais portèrent sur le Rat blanc, adulte ou préadulte, les substances étudiées étant administrées sous forme de dispersion aqueuse en injections sous-cutanées ou intrapéritonéales. Les mesures chronaxiques, effectuées selon notre technique habituelle par voie percutanée, furent pratiquées sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils et exprimées en capacités chronaxiques ou millimicrofarads.

L'action nerveuse aiguë de tous ces corps, injectés ordinairement à des doses de 0,5, 1 ou 2 mg, pour les cancérigènes et dix fois plus faibles pour les antimitotiques, s'est révélée dans tous les cas du même type. Pour des doses faibles, cette action peut sembler monophasique et marquer une excitation plus ou moins prolongée; mais, dès que des doses plus fortes sont administrées, l'action devient diphasique, l'excitation cédant ensuite la place à une phase dépressive. Chaque fois, sous anesthésie, les chronaxies perturbées reviennent à la normale, ce qui montre que le siège des modifications nerveuses enregistrées est encéphalique.

Les effets de ces mêmes substances furent recherchés, après injection préalable de 2,5 cg de chlorure d'ammonium (acidogène) ou de 1,25 cg de carbonate monosodique (alcalogène), le retour des chronaxies à la normale étant obtenu. Dans presque tous les cas, la neutralisation des effets nerveux fut observée après injection préalable de carbonate monosodique, ce qui est en faveur d'une action tissulaire acidosique des substances cancérigènes ou antimitotiques étudiées; une seule exception fut notée pour l'aminoptérine dont les effets nerveux sont neutralisés par l'injection préalable de chlorhydrate d'ammonium, ce qui révèle une action tissulaire (à l'inverse des précédentes) alcalosique.

Nous avons enfin recherché, par notre méthode des injections décalées, les effets observés lorsque sont opposées des injections successives de substances cancérigènes et de substances antimitotiques. Quel que soit l'ordre dans lequel ces injections furent pratiquées, nous avons très régulièrement observé la neutralisation des effets nerveux des substances du premier groupe (cancérigènes) par celles du second (antimitotiques) et *vice versa,* sans aucune exception. L'acide folique, bien que chimiquement très proche de l'aminoptérine, était dépourvu de toute action, et cette absence d'action fut retrouvée avec tous les cancérigènes étudiés. L'injection de cholestérol ou de désoxycorticostérone, qui sont des stérols proches

du benzopyrène, du dibenzanthracène et du méthylcholanthrène, apparurent également sans action.

Conclusions. — Les substances cancérigènes et les substances antimitotiques que nous avons utilisées dans nos expériences (cinq appartenant au premier groupe et quatre au second) exercent entre elles une action antagoniste sur les effets nerveux de chacune d'elles, action antagoniste qu'il est aisé de mettre en évidence par chronaximétrie.

Cet antagonisme ne peut être rapporté à un effet acidosique ou alcalosique propre à chaque groupe de ces substances, puisque presque toutes se montrent acidosiques et que l'aminoptérine (dont l'action est à l'inverse alcalosique) se comporte comme les autres antimitotiques.

Il semble bien que cet antagonisme soit lié à une action spécifique de ces substances, puisque des substances proches des antimitotiques ou des cancérigènes, telles que l'acide folique (analogue structural de l'aminoptérine), le cholestérol et la désoxycorticostérone (stéroïdes) n'ont à l'inverse, dans tous les cas où ils furent utilisés, montré aucune action neutralisante.

(*Centre Hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire et École des Hautes Études, Laboratoire de Neurophysiologie de l'Excitabilité.*)

HISTOCHIMIE. — *Les phosphatases acides chez les Flagellés symbiotiques des Termites.* Note (*) de Mme **Andrée Lavette**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant entrepris l'étude cytochimique des Flagellés symbiotiques des Termites, nous avons fait des recherches sur la présence et la localisation des phosphatases acides. Pour appliquer la méthode de Gomori à notre matériel, nous avons dû lui faire subir plusieurs modifications importantes qui seront décrites dans un Mémoire détaillé.

A. Flagellés de *Calotermes flavicollis* : Chez *Jœnia annectens*, nous obtenons un précipité massif au niveau du parabasal à l'exclusion des sphérules chromophobes de sécrétion qui sont négatives chez tous les individus observés. La substance chromophile et la substance chromophobe sont positives. Cette réaction se retrouve chez les individus jeunes, âgés et en division. Chez un individu à un stade de jeune télophase les parabasaux sont très positifs et seules les sphérules chromophobes de sécrétion sont négatives. Les « réglets », plus faiblement positifs sont bien visibles et leurs sphérules chromophobes présentent aussi une réaction négative. Les noyaux ne sont pas visibles. Les grains ciliaires sont très positifs dans les deux aires flagellaires et le demeurent au cours de l'évolution de l'individu.

B. Flagellés de *Reticulitermes lucifugus* : Chez *Trichonympha agilis*, le parabasal est particulièrement fragile. Lorsqu'il est bien conservé, on obtient une réaction positive de cet organite en forme de corbeille. La substance chromophile positive est peu abondante; les vésicules de substance chromophobe de réaction négative sont délimitées par la substance chromophile de réaction positive et les larges vésicules juxtaposées donnent à chacun des cordons de l'appareil parabasal un aspect moniliforme. Le noyau est ici très positif; cette réaction est constante. L'étude de frottis soumis à différents temps d'incubation permet d'affirmer que la précipitation de sulfure de plomb apparaît d'abord au niveau des chromosomes puis s'étend à l'ensemble de la masse nucléaire. Les blépharoplastes sont positifs.

Chez *Pyrsonympha vertens*, les longs flagelles enroulés autour du corps de l'animalcule sont toujours positifs. Ils courent à l'intérieur d'une gouttière dont les crêtes et les parois présentent une réaction négative. Des masses sphériques, réparties sans ordre apparent dans le tiers moyen surtout et dans le tiers postérieur du Flagellé sont très positives. Elles paraissent limitées par une zone encore plus foncée, évoquant une coque ou n'étant peut-être qu'une région à densité plus forte de précipité de sulfure de plomb, due à un phénomène de plus forte perméabilité ou de plus forte tension superficielle. Le parabasal nous paraît particulièrement délicat à fixer, inconstant et susceptible de n'être visible qu'à des stades du cycle physiologique de *Pyrsonympha vertens*. Quelques-uns ne présentant aucune altération sont visibles, accolés au noyau. Les plus volumineux ont la forme de bâtons repliés presque à angle droit. La partie chromophile apparaît en brun très foncé; elle est positive. La partie chromophobe en forme de larme appliquée le long de la partie chromophile est négative à la réaction de Gomori. Chez d'autres individus les appareils parabasaux sont constitués, soit de granules, soit de courts bâtonnets appliqués contre le pôle postérieur du noyau. Ces dictyosomes sont toujours positifs. Le noyau prend une faible coloration : il est toujours négatif dans les frottis que nous avons observés.

Chez *Dinenympha gracilis*, les longs flagelles sont toujours positifs. Nous observons, ici encore, des masses sphériques positives dans le cytoplasme, masses semblables à celles précédemment décrites chez *Pyrsonympha vertens*. Pas d'appareil parabasal mis en évidence.

Chez *Spirotrichonympha flagellata*, les blépharoplastes sont positifs, d'où la coloration en brun très foncé des bandes flagellaires disposées en spires dextres autour du corps de l'animalcule. Le parabasal est constitué de corpuscules arrondis appendus aux blépharoplastes. La substance chromophile est positive et la substance chromophobe, ici particulièrement bien visible, est négative. Cette réaction est constante et nous l'avons retrouvée

chez un individu présentant une anomalie des bandes flagellaires. Le premier tour de spire présente une ramification et les blépharoplastes de cette ramification sont accompagnés de corpuscules sphériques parabasaux présentant la même réaction que ceux des spires normales. Les noyaux, tout comme ceux de *Trichonympha agilis*, ont une réaction positive au niveau des chromosomes colorés en brun foncé par le précipité de sulfure de plomb.

Au total, en appliquant la technique de Gomori pour la recherche des phosphatases acides, nous avons constaté une réaction positive au niveau des parabasaux et des grains basaux chez tous les Flagellés non altérés que nous avons pu étudier. De plus, nous obtenons une réaction positive colorant en brun foncé les chromosomes et même la masse nucléaire chez les *Trichonympha* et les *Spirotrichonympha* étudiées. Aucune de ces réactions positives ne se retrouve dans les frottis incubés en milieu contenant du fluorure de sodium, inhibiteur chimique de la phosphatase acide.

El Mofty (1957) (1) a obtenu des résultats sensiblement différents, car selon lui, le seul organite qui montre une réaction positive à la technique de Gomori pour la mise en évidence des phosphatases acides chez *Trichonympha turkestanica* est l'appareil parabasal. Personnellement, il ne nous a pas été possible de faire une étude approfondie de ce matériel. Toutefois, nous devons signaler que les quelques frottis de cette espèce que nous avons pu réaliser ont confirmé nos résultats antérieurement obtenus sur *Trichonympha agilis* : les chromosomes présentaient une réaction positive.

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) M. M. El Mofty, *Nature*, 180, 1957, p. 1367.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les troubles du métabolisme énergétique comme phénomène initial dans le vieillissement.* Note (*) de MM. **Paul Mandel**, **Jean Klethi**, Mlle **Noelle Virmaux** et M. **André Lessinger**, présentée par M. René Fabre.

Le vieillissement précoce du cristallin s'explique par le mauvais rendement énergétique de son métabolisme glucidique qui entraîne un déficit d'adénosine triphosphate (ATP). Il en résulte un trouble de la biosynthèse des nucléosides polyphosphates, de l'acide ribonucléique (ARN), des protéines de constitution et des protéines enzymes. La même suite des phénomènes pourrait s'appliquer au vieillissement d'autres tissus.

Les phénomènes biochimiques fondamentaux de la sénescence sont difficiles à dégager quand on s'adresse à un être entier au sein duquel le rythme de vieillissement de divers organes n'est pas identique. Il est,

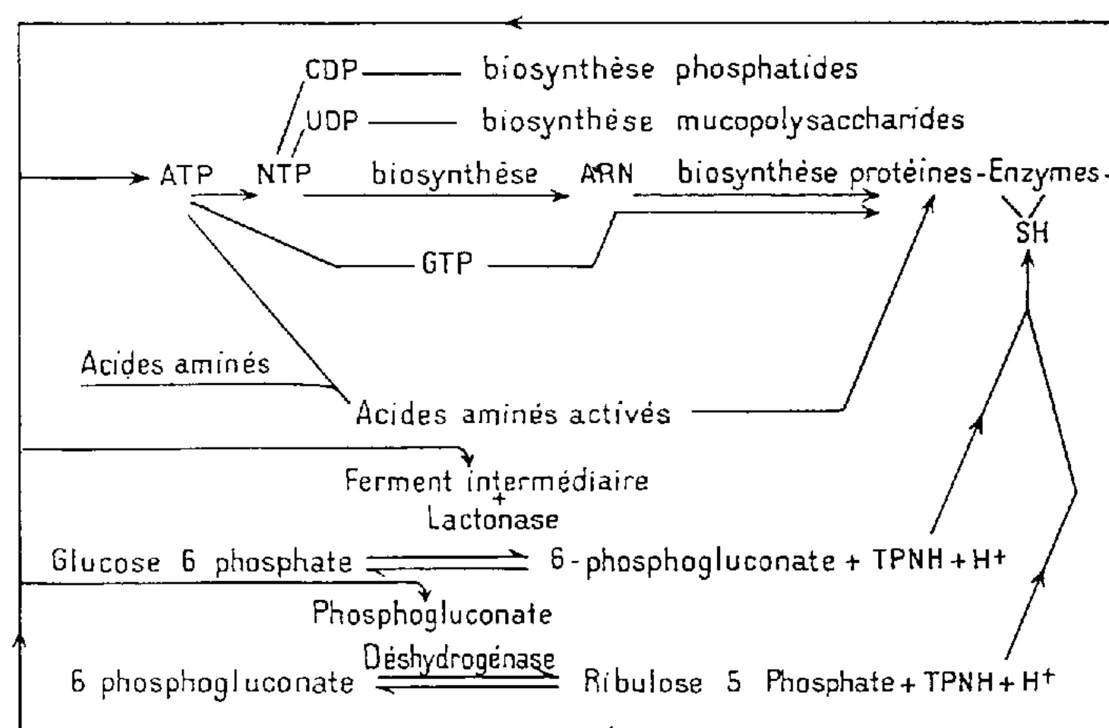
d'autre part, difficile d'étudier isolément un organe qui, par sa circulation sanguine se trouve étroitement lié à d'autres. Le cristallin se nourrit normalement par imbibition. De ce fait, des essais effectués *in vitro* dans un milieu approprié fournissent des indications plus proches de la réalité que dans le cas des organes vascularisés. De plus, le cristallin est caractérisé par une sénescence relativement précoce. Il est donc intéressant d'analyser les modifications qui surviennent avec l'âge afin de rechercher si son fonctionnement normal le prédispose à ce vieillissement précoce. Rappelons encore que dans le cristallin de nouvelles fibres sont constituées en permanence à partir des cellules épithéliales de la zone équatoriale et que les fibres plus jeunes repoussent les fibres plus âgées vers le centre. Ainsi en découpant diverses zones allant de la périphérie vers le centre, on peut dans un même cristallin isoler des groupes de fibres d'âge différent et préciser leur métabolisme.

Nous avons pu constater que l'ATP, le GTP et l'UTP diminuent dans le cristallin de bovidés vieux ou de vieux lapins ([1]), ([2]), ([3]) et qu'au niveau d'un même cristallin on trouve moins de nucléosides triphosphates dans les fibres âgées ([1]). De plus, le taux de l'ARN et son renouvellement évalué par le ^{32}P ([4]) accusent des réductions parallèles. Le ralentissement de la biosynthèse des protéines avec le vieillissement des fibres cristalliniennes a été mis en évidence par l'étude de l'incorporation de la méthionine — ^{35}S ([5]) et l'étude des activités enzymatiques : phosphomonoestérasique ([6]), aldolasique, hexokinasique ([7]), glucose-6-phosphate déshydrogénasique et acide-6-phosphogluconique déshydrogénasique ([8]). Les mesures des activités enzymatiques dans des conditions rigoureusement comparables offrent en effet un excellent indice du rythme de la synthèse des enzymes-protéines.

Quelle est la signification de ces données ? Rappelons tout d'abord que le cristallin est un organe qui dégrade les 3/4 du glucose consommé par glycolyse anaérobie, donc avec un mauvais rendement énergétique. Le dernier quart est dégradé pour une part importante par la voie du cycle oxydatif direct : glucose-6-phosphate-pentose qui paraît être une faible source d'énergie ([9]). Seule une petite fraction du glucose consommé semble brûlée dans le cycle de Krebs avec un bon rendement énergétique ([10]). Or l'énergie stockée avant tout dans les molécules d'ATP est indispensable pour une série de réactions que représente schématiquement la figure ci-après et que nous pouvons résumer ainsi :

L'ATP fournit par transphosphorylation les nucléosides polyphosphates. Ceux-ci sont nécessaires à la formation des coenzymes intervenant dans la biosynthèse des phosphatides et des mucopolysaccharides respectivement par la cytidine-triphosphate ([11]) et l'uridine-triphosphate ([12]). D'autre part, les nucléosides polyphosphates sont indispensables à la bio-

synthèse de l'ARN ([13]), ([14]) qui est étroitement liée à la synthèse et au renouvellement des protéines de constitution et des protéines enzymes ([15]). Enfin l'ATP intervient dans l'activation des acides aminés, stade préliminaire à la synthèse des protéines ([16]), ([17]). Rappelons encore le rôle joué dans cette synthèse par le GTP, produit par transphosphorylation à partir de l'ATP.



NTP, nucléosides triphosphates; ATP, adénosine triphosphate; GTP, guanosine triphosphate; CDP, cytidine diphosphate; UDP, uridine diphosphate; ARN, acide ribonucléique; TPNH, triphosphopyridine nucléotide réduit.

L'inactivation partielle de l'équipement enzymatique par les phénomènes toxiques ou infectieux qui s'attachent normalement à la vie, peut entraîner aisément un abaissement initial du taux d'ATP. La réduction de l'ATP qui est suivie de celle des nucléosides polyphosphates entraîne un ralentissement de l'activation des acides aminés et de la biosynthèse des ARN et des protéines, faits que nous avons pu mettre en évidence ([1]), ([4]), ([5]), ([6]), ([7]). Or l'amenuisement des protéines-enzymes est forcément suivi d'une chute encore plus accusée de l'ATP. Il s'ensuit un cercle vicieux dont résulte un effondrement progressif du niveau énergétique qui trouble de plus en plus le renouvellement et la biosynthèse des protéines. On s'explique ainsi le changement de l'état physicochimique que traduit l'opacification. Le remplacement d'acides aminés qui quittent la chaîne polypeptidique n'étant pas assuré au rythme nécessaire, une modification de structure est facile à concevoir par contraction de l'ensemble de la chaîne avec pour conséquence des variations locales de densité, cause immédiate du phénomène d'opacification.

Ajoutons que la réduction de l'équipement enzymatique dont nous venons d'analyser les suites atteint également le cycle oxydatif direct de l'hexose-6-phosphate-pentose, ce qui provoque une baisse du TPNH et des grou-

pements thiols, en particulier du glutathion et des protéines-enzymes, favorisant la production de liaisons disulfures. Ceci est conforme à la démonstration de l'appauvrissement en glutathion [18] et de l'enrichissement en liaisons SS [19] du cristallin au cours de l'opacification ou du vieillissement.

Nous disposons déjà d'un faisceau de constatations qui nous conduit à admettre pour les artères un mécanisme de vieillissement analogue à celui du cristallin. D'autres tissus sont également à l'étude.

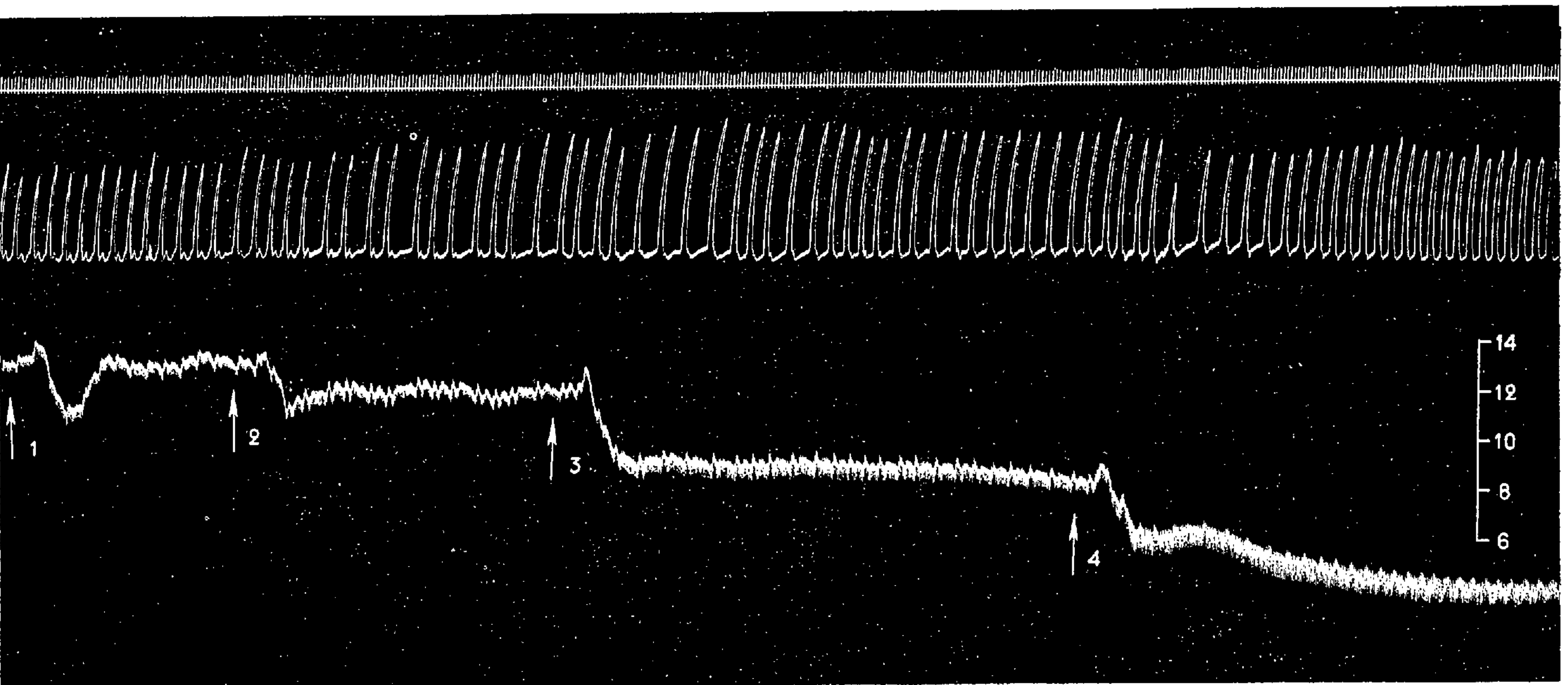
(*) Séance du 5 janvier 1959.

([1]) P. MANDEL, J. KLETHI et N. VIRMAUX, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2942.
([2]) P. MANDEL et J. KLETHI, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 992.
([3]) J. NORDMANN et P. MANDEL, *Comptes rendus*, 233, 1952, p. 834.
([4]) N. VIRMAUX, J. KLETHI et P. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
([5]) A. LESSINGER, U. DARDENNE et P. MANDEL, non publié.
([6]) P. MANDEL et M. SCHMITT, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 299.
([7]) P. MANDEL et D. IZRAELEWICZ, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 404.
([8]) J. KLETHI et P. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
([9]) P. V. VIGNAIS et P. M. VIGNAIS, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 265.
([10]) J. H. KINOSHITA et C. WACHTL, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 5.
([11]) E. P. KENNEDY, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 847.
([12]) E. E. B. SMITH et G. T. MILLS, *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 386.
([12a]) L. F. LELOIR, in *Polysaccharides in Biology*, J. Macy Foundation, 3, 1958, p. 155.
([13]) M. GRUNBERG-MANAGO et S. OCHOA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3165.
([14]) S. BUSCH, J. D. WEILL et M. LEDIG, *Bull. Sc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1427.
([15]) J. BRACHET, *The Nucleic Acids.*, 2, 1955, p. 476, Academic Press, New-York.
([16]) F. LIPMANN, *Adv. Ensymol.*, 1, 1941, p. 99.
([17]) M. B. HOAGLAND, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 288.
([18]) A. GUREWITSCH, *Arch. Augenheilk.*, 108, 1934, p. 572; Z. DISCHE et H. ZILL, *Amer. J. Ophtal.*, 34, 11, 1951, p. 104.
([19]) Z. DISCHE, E. BORENDREUND et G. ZEIMENIS, *Arch. Ophtal.*, 55, 1956, p. 471.

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dissociation de l'activité hypnotique et du pouvoir sympathicolytique majeur des écorces de tronc du* Rauwolfia inebrians *K. Schumann.* Note de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. René Souèges.

K. Schumann à qui l'on doit la révision de la famille des Apocynacées pour *Die natührlichen Pflanzenfamilien* de Englier et Prantl, a donné le nom de *Rauwolfia inebrians* à une espèce de ce genre qui est originaire de l'Usagara-Usambara et du Kilimandscharo et dont les fruits sont mélangés par les indigènes à une bière de sorgho, le Pombe, pour la rendre enivrante, d'où le nom de l'espèce ([1]).

Le plus récent spécialiste des Apocynacées, M. Pichon ([2]) a admis l'autonomie spécifique du *Rauwolfia inebrians* et A. A. Pardy ([3]), tout der-



Chienne de 10,500 kg, ayant reçu 6 h auparavant une injection intraveineuse de 26,25 ml d'extrait aqueux au 1/8[e] d'écorces de tronc de *Rauwolfia inebrians* obtenu par coction de 4 h, macération de 20 h, filtration sur papier et addition de 800 mg de chlorure de sodium par 100 ml, puis ayant été soumis à l'anesthésie par le chloralose (12 cg/kg). 1[re] ligne : temps en secondes; 2[e] ligne : contractions respiratoires enregistrées par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey; 3[e] ligne : pression carotidienne enregistrée par le manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène en 1, 0,01 mg d'adrénaline; en 2, 5 ml; en 3, 10 ml, enfin en 4, 20 ml d'extrait aqueux au 1/8[e] d'écorces de racines de *Rauwolfia inebrians*. (Tracé réduit de 40 %.)

nièrement, en a donné une description accompagnée de photographies de l'arbre lui-même et de deux branches feuillées, portant l'une des fleurs, l'autre des fruits non mûrs.

Ajoutons que, d'après Bally ([4]), les nègres du Tanganyika attribuent au suc de *Rauwolfia inebrians* des propriétés enivrantes et hémostatiques.

Nous avons montré précédemment ([5]) que l'extrait aqueux d'écorces de tronc du *Rauwolfia inebrians* possède une activité hypotensive et un pouvoir sympathicolytique supérieurs à ceux d'un extrait exactement comparable de racines de *Rauwolfia serpentina* Bentham. Ayant constaté que la teneur en alcaloïdes — autant du moins qu'elle est révélée par la comparaison du poids des complexes alcaloïdiques précipités par les réactifs habituels — est près de deux fois plus forte dans les racines du *Rauwolfia serpentina* que dans les écorces de tronc de *Rauwolfia inebrians*, alors que l'activité sympathicolytique de ces dernières est près de dix fois plus puissante que celle des premières, il faut admettre que le contenu alcaloïdique des deux drogues est tout à fait différent, soit par la proportion des alcaloïdes qui le constituent, soit par la nature de ceux-ci ou tout au moins de certains de ceux-ci.

De nouveaux essais nous ont révélé le puissant pouvoir hypnotique de l'extrait aqueux d'écorces de tronc de *Rauwolfia inebrians* et nous ont montré qu'à la dose de 2,5 ml/kg cet extrait a provoqué chez le Chien un sommeil calme et profond avec persistance du réflexe cornéen. Ce sommeil s'est prolongé pendant près de 1 h et a été suivi d'un réveil qui s'est effectué progressivement et a finalement laissé l'animal apparemment tout à fait normal. Or, 5 h après la disparition totale des symptomes hypnotiques, l'animal était encore soumis à l'action sympathicolytique de la drogue puisque l'injection d'une dose moyenne d'adrénaline ne provoquait plus qu'une hypotension marquée. C'est ce qu'on peut constater sur le tracé ci-joint qui établit, en outre, que les injections successives de doses croissantes d'extrait de *Rauwolfia inebrians* entraînent chacune une hypotension qui s'ajoute à la précédente et laissent finalement l'animal avec une pression considérablement inférieure à celle qu'on avait enregistrée initialement. C'est ainsi que, chez une chienne de 10,500 kg, la pression carotidienne s'est abaissée, après injection de 5 ml d'extrait, de 139 à 122 mm Hg puis n'est remontée finalement qu'à 125 mm Hg. Une deuxième injection, celle-ci de 10 ml, a amené cette pression de 125 à 98, puis à 89 mm Hg. cependant qu'une troisième injection, celle-ci de 20 ml, l'a fait baisser de 89 à 66 et finalement à 44 mm Hg.

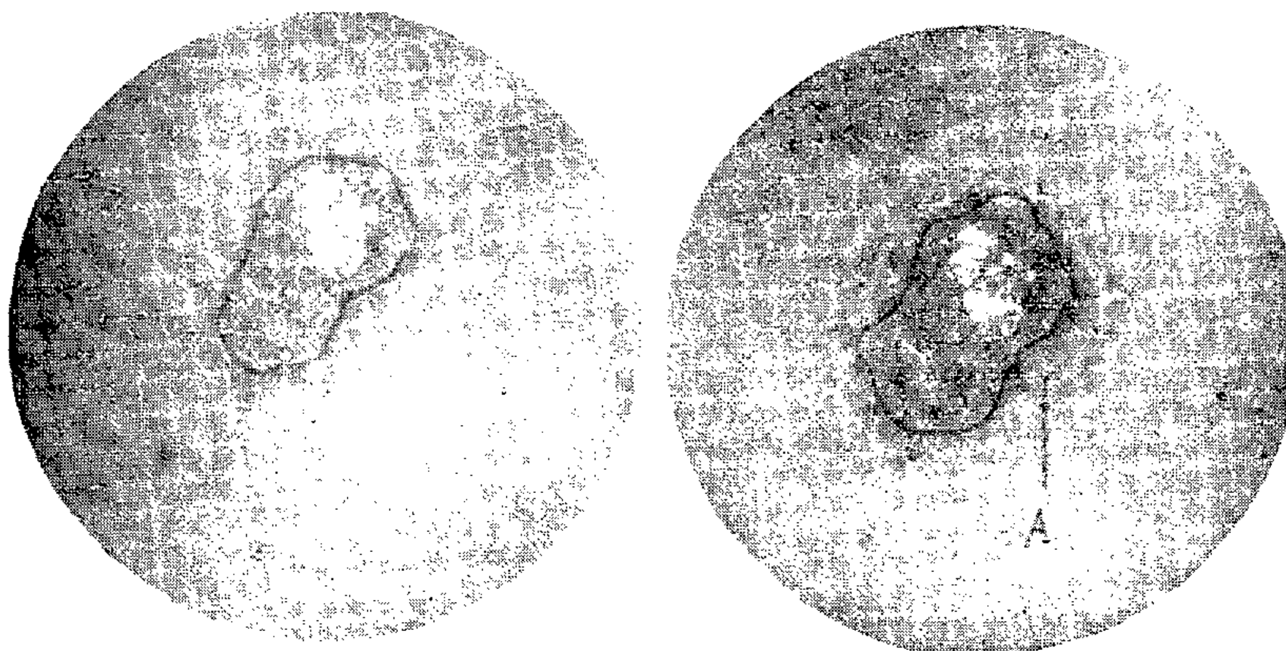
Ajoutons que ces hypotensions ne se sont accompagnées que de faibles modifications des contractions respiratoires qui ont montré seulement un léger ralentissement suivi d'une accélération assez peu marquée.

(1) K. SCHUMANN, *in* A. ENGLER, *Die Pflanzenwelt Ost-Afrikas*, C, Berlin, 1895, p. 318.
(2) M. PICHON, *Bull. Soc. bot. France*, 94, 1947, p. 35.
(3) A. A. PARDY, *Rhodesia Agricultural Journal*, 54, 1954, p. 273.
(4) P. R. O. BALLY, *Repert. nov. spec. regni vegetab.*, *Beihefte*, 102, 1938, p. 60.
(5) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2221.

BACTÉRIOLOGIE. — *Action des extraits lipidiques de* M. tuberculosis *sur certaines matières synthétiques.* Note de M. **FERNAND FOURNIER**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les extraits lipidiques ont été examinés par diffraction de rayons X monochromatiques et montré une structure de corps bien cristallisé; celle de H 37 Rv et B.C.G. diffèrent peu, celle de Minetti Catalase + et Catalase — sont différentes. Le contact de ces lipides avec une mince feuille de polystyrène a montré une destruction de cette matière par H 37 Rv et B. C. G. Les autres lipides sont sans action.

Nous avons eu à examiner par diffraction de rayons X, la structure d'extraits lipidiques de diverses mycrobactéries. Les extraits préparés par



Extrait lipidique H 37 Rv.

N° 691 après 6 h. N° 691 *b* après 60 h.

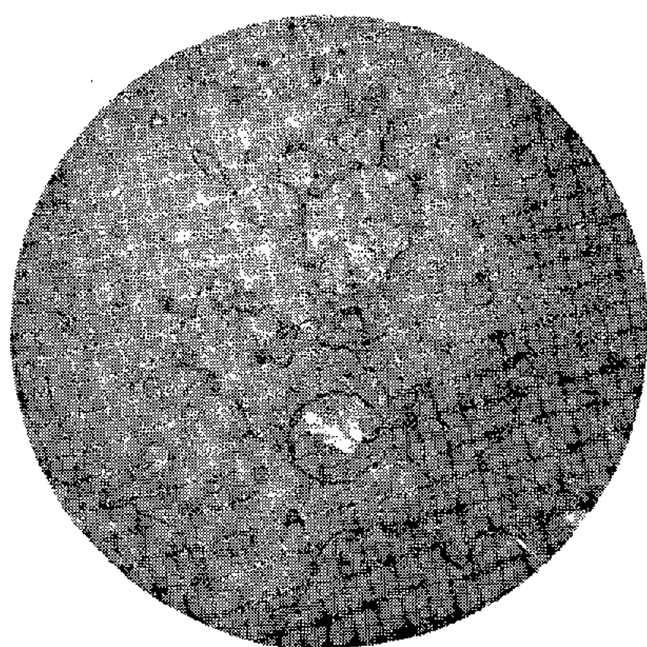
Jean Desbordes suivant une technique personnelle sont obtenus de la façon suivante :

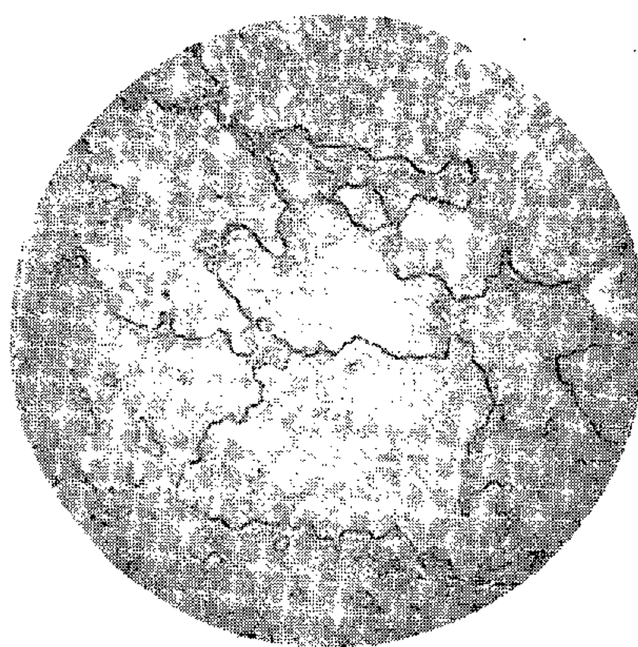
Les germes cultivés sur milieu de Lowenstein sont placés après lavage sommaire dans un tube à hémolyse, on ajoute 2 à 3 ml du solvant, on lave les germes à l'eau distillée, on répète l'opération avec le solvant suivant. Les solvants sont recueillis et placés à l'étuve à 37° jusqu'à évaporation, on ajoute tous les jours le solvant provenant du travail de la journée et le récipient se charge des extraits lipidiques qu'on recueille pour examen.

Nous avons examiné les extraits des germes suivants : H 37 Rv, B. C. G.,

Minetti, Catalase —, catalase + en rayonnement monochromatique, les lipides présentent une structure de corps bien cristallisée, présentant des raies de diffraction pour les distances interéticulaires suivantes :

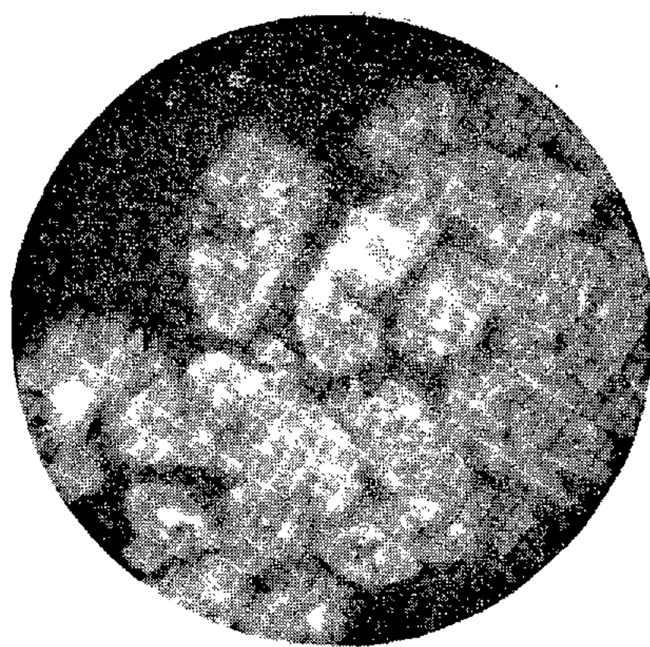
Corps bactériens (U.Å).	4,51	4,13	3,63	–	–	–	–	–	–	–
H 37 Rv	9,75	4,07	3,12	3,01	2,88	2,71	2,61	2,40	2,20	–
B. C. G	9,75	4,08	3,36	3,01	2,88	2,71	2,61	2,49	2,40	2,18
Minetti	9,75	4,08	3,12	2,97	2,36	2,20	–	–	–	–
Catalase +	9,75	6,31	4,92	3,13	3,1	2,88	2,61	2,48	2,24	–
Catalase —	9,75	4,83	4,01	3,13	2,88	2,61	2,59	2,43	2,22	–





Extrait lipidique de H 37 Rv.

N° 685 *a* après 6 h. N° 685 *b* après 12 h.

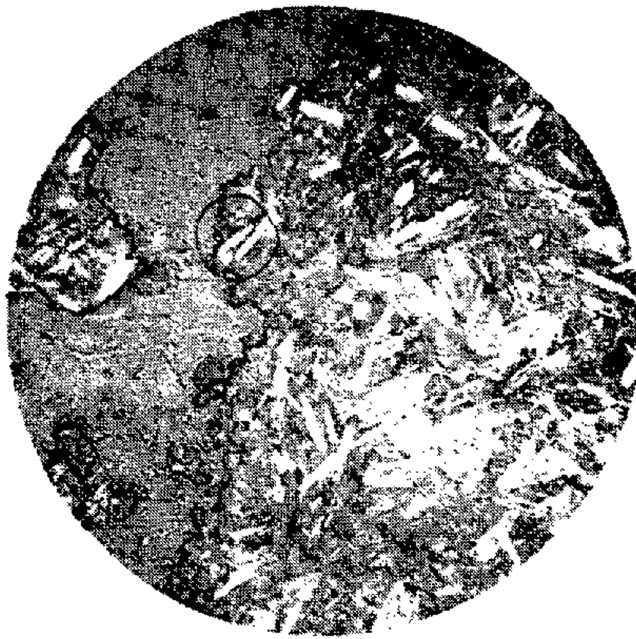


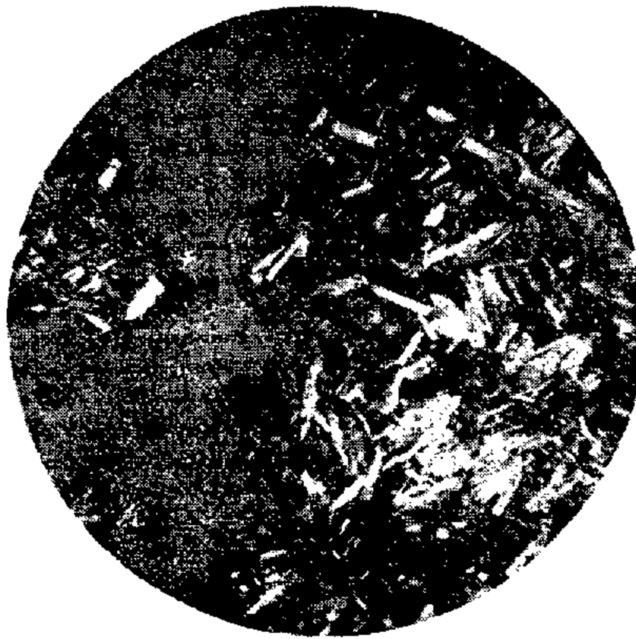
N° 690 B. C. G. après 1 jour de contact.

On remarque que B. C. G. et H 37 Rv présentent une structure presque identique, absence de 2,49 dans H 37 Rv, absence de 3,12 dans B. C. G., les lipides des autres germes présentent une structure assez différente.

Pour les examens les porte-échantillons sont obturés par une mince feuille de polystyrène. Nous avons constaté que sur les lipides extraits

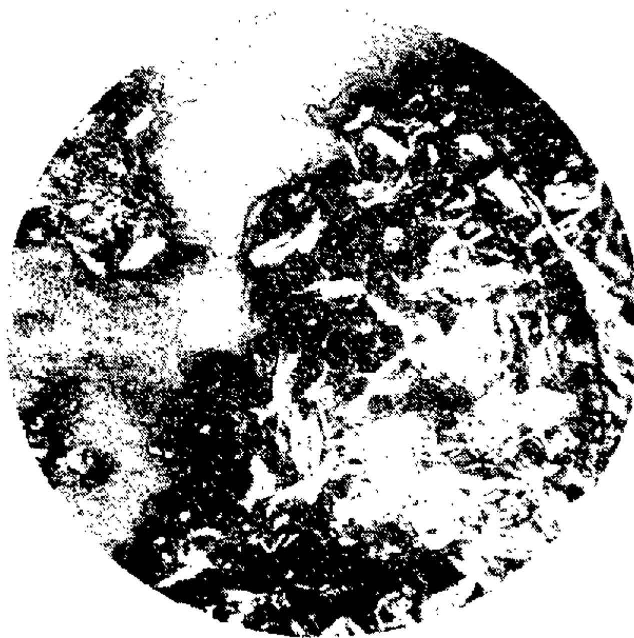
de H 37 Rv et B. C. G., cette feuille était détruite en quelques heures, elle reste intacte pour les autres lipides. Nous avons placé une petite quantité de ces extraits sur une lame de microscope, le produit est pressé avec une feuille de polystyrène de 2/100e de millimètre d'épaisseur, l'ensemble est examiné au microscope polarisant au grossissement 50 entre nicols croisés.





H 37 Rv après 6 mois de conservation.

N° 695 après 12 h de contact. N° 696 après 2 jours de contact.



N° 697 après 8 jours de contact.

Après 1 h environ, on remarque sur certains points des arborescences brillantes progressant rapidement et constituant les zones d'attaque du lipide sur le polystyrène. Après 60 h environ la lame est totalement détruite dans la partie en contact avec le liquide, sur le bord de la zone non attaquée, on remarque des traces d'une destruction du polystyrène par dépolymérisation.

Les produits vinyliques et « rhodoïd », n'ont montré aucune attaque.

Un essai effectué avec un polyéthylène téréphtalate appelé « Melinex »

a montré une orientation énergique du lipide sur la surface solide mais sans attaque visible.

Nous pensons à une action des phospholipides dont les molécules, à moment électrique permanent seraient responsables de la dépolymérisation et de la lyse de la matière plastique.

MICROBIOLOGIE. — *Pouvoir pathogène pour le Cobaye de la souche d'Arloing et Courmont.* Note de M. **Pierre Lallouette** et Mlle **Gisèle Bourderon**, présentée par M. Clément Bressou.

La souche de Mycobactérie homogène S. A. P. C. étudiée est pathogène pour le Cobaye. Inoculés deux fois par semaine avec de fortes concentrations de germes, les 32 animaux d'expérience sont morts en moyenne après la 8e injection. A l'autopsie, ils présentaient une tuberculose atypique avec et ascite. L'ensemencement des prélèvements a permis de réisoler la souche étudiée.

Les souches de Mycobactéries homogènes d'Arloing et Courmont ont été isolées à partir de culture de bacilles tuberculeux humains soumis à l'agitation continue ou intermittente [1].

La souche que nous avons étudiée est entretenue régulièrement depuis 1952 sur milieu de Lœwenstein-Jensen [2]. Elle cultive facilement, même à la température du laboratoire, sur les milieux habituellement utilisés pour les bacilles tuberculeux, ainsi que sur des milieux usuels, notamment le milieu de Courmont. La croissance est généralement rapide : deux à quatre jours. Sur milieux solides, les colonies sont lisses, brillantes, non pigmentées. En milieu liquide, le germe pousse en produisant un trouble; puis il se développe en surface un voile pelliculaire et un dépôt floconneux dans le fond du tube.

A l'examen microscopique, après coloration de Ziehl-Nielsen, les bacilles, généralement groupés en amas, sont fins, grêles, granuleux. Certains, en faible proportion, ne sont pas acido-résistants, plus particulièrement dans les vieilles cultures. Par le test de Dubos-Middlebrook, on obtient un culot de bacilles qui se colore lentement en rouge. Cette coloration, légèrement moins intense que celle obtenue pour une souche de B. K. très pathogène disparaît au bout de 5 à 6 h, alors qu'elle persiste 24 h pour les mycobactéries virulentes. Ce germe est catalase négative. D'autre part, il n'y a pas de « colonies en tosade ».

Le pouvoir pathogène d'un germe étant fonction, d'une part, de la sensibilité de l'animal d'expérience, d'autre part, de la dose, de la répétition et des modes d'inoculation [3], nous avons étudié cette souche chez le Cobaye avec des réinoculations de fortes concentrations de germes.

Notre étude porte sur 32 cobayes, mâles ou femelles, pesant environ 300 g.

Les inoculations ont été pratiquées à raison de 0,5 ml deux fois par semaine par voie intrapéritonéale pour 22 animaux et par voie sous-cutanée pour les 10 autres.

L'inoculum a été préparé en émulsion dans l'eau physiologique stérile en utilisant la souche âgée de 15 jours sur milieu de Lœwenstein-Jensen, de façon que la turbidité soit de 100 graduations du photomètre tricellule Jobin et Yvon, turbidité correspondant à celle d'environ 8 mg de B. C. G. par centimètre cube.

Dans aucun cas, les inoculations n'ont donné lieu à des réactions locales et elles ont été bien tolérées du point de vue général dans les heures suivant les injections.

Tous les animaux sont morts en moyenne après la 8e injection par la voie intrapéritonéale (de la 3e à la 15e). Par la voie sous-cutanée, le temps de survie est un peu augmenté.

En admettant une correspondance en poids de bacilles avec le B. C. G., chaque inoculation correspond à environ 4 mg de germes; la dose mortelle s'échelonne donc pour les animaux de cette série entre 12 et 60 mg.

Dès les premières inoculations, l'animal maigrit, puis devient dyspnéique, parfois plusieurs semaines avant la mort. On note souvent de l'ascite et des signes de pleurésie; la ponction ramène un liquide séro-fibrineux typique riche en lymphocytes.

Sur le sérum de 14 de ces animaux, on a effectué une fiche réticulo-endothéliale de Sandor-Vargues ([4]). La courbe de précipitation des euglobulines des cobayes inoculés montre des modifications nettes par rapport à celle du Cobaye sain.

pH	7,4.	7.	6,6.	6,2.	5,8.	5,4.	5.	4,6.	T.
Cobayes sains (179 dosages).									
D. O. moy.	4	7,5	15	22,5	32	25	9	4	129
Écarts exp.	+3 −2	+3 −2	+3 −3	+4 −3	+4 −4	+2 −5	+2 −5	+2 −3	-
Cobayes inoculés (14 dosages).									
D. O. moy.	6	11	20	31	46	52	30	13	209
Écarts exp.	+9 −4	+13 −7	+20 −10	+21 −15	+18 −14	+21 −20	+27 −20	+15 −10	-

Les contrôles ont été effectués depuis la 1re jusqu'à la 12e inoculation.

On note une augmentation de la fiche souvent dès la seconde inoculation La valeur globale des précipitations donnée par le total des D. O. montre une augmentation comprise entre 150 et 260, en fonction de l'évolution.

On observe en premier lieu une augmentation dans la zone β. Ultérieurement, dans la majorité des cas, l'augmentation intéresse la zone α. Néanmoins, certains animaux présentent une augmentation dans les zones β et γ.

Dans tous les cas, l'autopsie montre une pleurésie séro-fibrineuse bila-

térale de grande abondance, avec importante rétraction pulmonaire. Le liquide est citrin, parfois séro-sanglant. On observe chez la majorité des animaux, et pratiquement chez tous ceux inoculés par voie intrapéritonéale, une importante ascite (jusqu'à 30 ml), élément dans quelques cas, d'un tableau de polysérite avec péricardite. On note des fausses membranes sur le foie et la rate. Celle-ci, de deux à dix fois la taille normale, est souvent blanchâtre et présente parfois des granulations de la taille d'une tête d'épingle. On a pu observer également des épiploïtes granuleuses, des adhérences intestinales, des ganglions mésentériques hypertrophiés et parfois caséeux, pour les animaux inoculés par voie intrapéritonéale.

Après coloration par la méthode de Ziehl, l'examen microscopique des différents prélèvements : poumons, rate, foie, montre la présence de bacilles acido-alcoolorésistants et parfois certaines formes filamenteuses cyanophiles.

Par ensemencement des prélèvements sur milieu de Lœwenstein, on obtient en six à huit jours une culture pure de mycobactéries présentant tous les caractères de la souche S. A. P. C.

(1) A. Calmette, *L'infection bacillaire et la tuberculose*, édition revue par Bocquet et Nègre, Masson et Cie, Paris, 1936, p. 857.

(2) Cette souche nous a été remise par le Service de la Tuberculose de l'Institut Pasteur.

(3) P. Gastinel, *Précis de Bactériologie médicale*, Masson et Cie, Paris, 1949, p. 79.

(4) R. Vargues, *Biol. Med.*, 44, 1955, p. 245.

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *L'activité de la microflore tellurique aux faibles humidités.* Note de M. **Yvon Dommergues**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans le sol, le minimum d'humidité nécessaire au démarrage de l'activité biologique se situe au-dessous du point de flétrissement pour les germes cellulolytiques, amylolytiques et glycolytiques. L'accumulation de certains produits intermédiaires en saison sèche peut s'expliquer par la diversité des exigences écologiques des différents groupements physiologiques de microorganismes telluriques.

Si la détermination des besoins minimums en eau des plantes a fait l'objet d'études nombreuses et précises, il n'en est pas de même pour la microflore tellurique dont on ignore pratiquement les caractéristiques écologiques dans la zone des faibles humidités. Cette Note a pour but de résumer les premiers résultats de nos travaux sur cette question dont on peut déjà entrevoir les conséquences dans le domaine de l'agronomie aussi bien dans les régions arides et semi-arides que dans les régions mieux arrosées mais présentant une saison sèche marquée.

1. Détermination des seuils hydriques dans le cas de trois groupements physiologiques de microorganismes intervenant dans la dégradation des glucides. — Par « seuil hydrique » nous entendons le minimum d'humidité nécessaire au démarrage de l'activité biologique d'un groupement bactérien donné dans un sol donné.

a. Méthodes. — Pour déterminer le seuil hydrique dans le cas de la microflore cellulolytique on prépare une gamme d'échantillons de sol à des humidités croissantes qui, après un équilibre de sept jours, sont mis en contact, à l'intérieur de fioles de Fourneau bouchées hermétiquement, avec des disques de papier-filtre sec convenablement imprégné de substances nutritives minérales. Au bout de deux semaines d'incubation on dose l'humidité des premières fioles présentant un développement net de colonies cellulolytiques.

Pour l'étude de la glycolyse et de l'amylolyse on adopte une méthode très voisine qui consiste à noter le minimum d'humidité nécessaire à la disparition totale, au bout de deux semaines, du glucose ou de l'amidon ajoutés aux échantillons à la dose de 0,2 % avec une quantité suffisante de sels minéraux.

La détermination des points de flétrissement est effectuée suivant la technique classique en utilisant le Tournesol comme plante indicatrice.

Les expériences dont les résultats figurent ici ont été conduites sur deux sols du Sénégal à caractéristiques physiques très différentes (sol DR et sol TH).

b. Résultats :

Tableau I.

Comparaison du point de flétrissement et des seuils hydriques établis pour trois groupes physiologiques de microorganismes.

N° de l'échantillon et type de sol.	Point de flétrissement (Tournesol).	Seuils hydriques: microflore cellulolytique.	microflore amylolytique.	microflore glucolytique.
DR (sol rouge à arachide de Darou)	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1
TH (sol hydromorphe de Thies).	13,1 ± 0,4	9,0 ± 0,3	8,0 ± 0,4	7,1 ± 0,4

1° Les trois groupements bactériens étudiés sont, vis-à-vis des faibles humidités, beaucoup plus tolérants que le Tournesol;

2° Les niveaux des seuils hydriques varient d'un groupement bactérien à l'autre;

3° Les seuils hydriques peuvent être très bas; tel est, en particulier, le cas pour la glycolyse qui se manifeste à une humidité très nettement inférieure au point de flétrissement des végétaux supérieurs.

2. Modification des interactions bactériennes en fonction des

VARIATIONS DE L'HUMIDITÉ DU SOL. — Les niveaux des seuils hydriques variant suivant les groupements bactériens considérés, on pouvait se demander si les interactions entre ces groupements n'étaient pas aussi sous l'influence de l'humidité du sol. C'est dans ce but que nous avons mis sur pied l'expérience suivante :

a. *Protocole expérimental.* — Deux séries d'échantillons du sol à Arachide typique du Sénégal (DR) déjà étudiés ci-dessus sont humidifiées comme suit :

— la première série est amenée à une humidité de 0,9 % qui est inférieure au point de flétrissement et au seuil hydrique des bactéries cellulolytiques mais supérieure au seuil hydrique des bactéries glycolytiques;

— la deuxième série est amenée à une humidité de 2,5 % qui est supérieure au point de flétrissement donc au seuil hydrique des trois groupes bactériens étudiés.

Chaque série est divisée en trois lots :

— un premier lot non enrichi (témoin);

— un deuxième lot enrichi en glucose à la dose de 0,5 %;

— un troisième lot enrichi en poudre de cellulose à la dose de 0,5 %.

Au bout de 28 jours d'incubation à 30° C dans des fioles de Fourneau bouchées hermétiquement, on dose l'azote minéral (azote nitrique et azote ammoniacal) et l'on dénombre les bactéries cellulolytiques.

b. *Résultats :*

TABLEAU II.

Influence de l'humidité du sol sur les phénomènes de blocage de l'azote minéral et sur le développement de la microflore cellulolytique (sol DR).

	Enrichissement du sol.	Azote minéral en mg N pour 100 g de sol.	Densité des bactéries cellulolytiques en microcolonies par gramme de sol.
Avant incubation....	Quelque soit l'enrichissement	19,5 ± 0,1	1500 ± 80
Après une incubation à une humidité ($h = 0,9 \pm 0,1$)..	Sans enrichissement	19,4 ± 0,4	1960 ± 410
	Glucose (0,5 %)	6,4 ± 0,8	160 ± 60
	Cellulose (0,5 %)	19,6 ± 0,3	1860 ± 130
Après une incubation à une humidité ($h = 2,5 \pm 0,1$)..	Sans enrichissement	20,9 ± 0,3	2440 ± 170
	Glucose (0,5 %)	7,5 ± 0,8	490 ± 170
	Cellulose (0,5 %)	6,0 ± 0,8	3730 ± 490

Lorsque l'humidité du sol est seulement de 0,9 %, c'est-à-dire comprise entre le seuil hydrique de la microflore cellulolytique (1,5 %) et le seuil hydrique de la microflore glycolytique (0,7 %), il n'y a pas de blocage de l'azote minéral lors de l'apport de cellulose alors que ce blocage, lors de l'apport de glucose est très net. Cette différence ne peut s'expliquer que par l'existence d'un seuil hydrique très bas pour la glycolyse.

L'examen des numérations de germes cellulolytiques conduit aux mêmes conclusions. Lorsque l'humidité est faible (0,9 %), la densité de ces germes reste inchangée dans les témoins et dans les échantillons enrichis en cellulose, mais elle s'effondre dans le cas de l'enrichissement en glucose en raison de la prolifération des bactéries concurrentes se développant préférentiellement à cette humidité.

3. Conclusions. — Les processus d'immobilisation ou de minéralisation de la matière organique dans le sol peuvent se dérouler à des humidités très nettement inférieures à celles qui sont nécessaires au développement des plantes supérieures. Ces processus eux-mêmes exigent des minimums d'humidité assez différents pour qu'apparaissent dans le sol des accumulations de certains produits intermédiaires. C'est ainsi qu'on peut expliquer l'enrichissement du sol en nitrates au cours de la saison sèche dans les pays où cette saison est suffisamment prolongée.

Mais l'étude de l'écologie bactérienne n'est qu'ébauchée et il sera nécessaire de poursuivre encore longtemps ces investigations pour arriver à préciser l'influence exacte de l'humidité sur l'évolution de la matière organique du sol.

(Centre de Pédologie de l'Office de la Recherche scientifique et technique Outre-mer, Dakar.)

VIROLOGIE. — *L'application des cultures d'organes embryonnaires à la culture de virus pathogènes.* Note de MM. **Étienne Wolff** et **Pierre Goube de Laforest**, transmise par M. Robert Courrier.

Le virus de la variole aviaire, cultivé sur de la peau embryonnaire de Poulet explantée *in vitro* suivant la méthode des cultures d'organes d'Étienne Wolff et K. Haffen, a subi jusqu'à présent 8 passages correspondant à 81 jours de culture. Les cellules épidermiques des explants montrent les lésions caractéristiques de la maladie, en particulier, la présence de corps de Bollinger.

On connaît différentes méthodes de culture des virus, actuellement utilisées dans de nombreux laboratoires. On peut les grouper en deux catégories :

1° La culture des virus sur l'œuf embryonné de poule;

2° La culture des virus sur des cellules cultivées *in vitro*, par les méthodes usuelles de cultures de tissus.

Cependant, ces méthodes, en particulier la culture de cellules, ne montrent pas les lésions topographiques caractéristiques qu'on observe à l'échelle des organes et des tissus organisés.

Nous nous sommes demandé si la technique de culture d'organes, mise au point dans notre laboratoire (Ét. Wolff et K. Haffen) [1], permettait

d'entretenir des virus sur des tissus ayant conservé leur structure caractéristique. Peuvent-ils dès lors réagir à l'infection virale par des lésions se rapprochant de celles observées dans le tissu correspondant chez l'animal inoculé ?

Nous apportons une première démonstration des possibilités de cette méthode dans le cas d'un virus pathogène des Oiseaux, la variole aviaire.

Des fragments de peau d'embryon de Poulet de 1 à 2 mm de côté, prélevés entre 11 et 12 jours, sont mis en culture sur le milieu standard, légèrement modifié, de notre laboratoire. Nous avons utilisé, comme souche de virus, une membrane amniotique d'un œuf inoculé à 11 jours d'incubation prélevée 6 jours plus tard et conservée pendant 4 mois à — 24° C ([2]). Elle est broyée au mortier et le broyat, après addition de liquide de Tyrode, est centrifugé lentement. Le surnageant est déposé, à raison d'une goutte par explant, sur les fragments de peau de l'embryon de Poulet, mis en culture et séchés avec soin. Après environ 2 h d'incubation à 38°, les cultures sont à nouveau séchées au papier-filtre.

Les explants ainsi traités sont remis à l'étuve pendant 7 à 9 jours. Deux tests sont employés pour y contrôler la présence du virus :

1° L'inoculation du broyat des cultures à la membrane chorio-allantoïde d'œufs incubés pendant 11 à 12 jours et ouverts après 6 à 7 jours (Woodruff et Goodpasture, 1931) ([3]);

2° La présence éventuelle d'inclusions de Bollinger dans les tissus de l'explant (Rivolta, 1868, et Bollinger, 1873) ([4]), ([5]).

Chacune de nos cultures renferme deux explants dont l'un est incorporé dans le broyat destiné au passage suivant et l'autre fixé au liquide de Bouin en vue du contrôle histologique.

A partir des primocultures, nous avons effectué des passages successifs en inoculant de nouveaux organes avec le broyat des explants précédemment cultivés, dilué dans du liquide de Tyrode. Après huit passages correspondant à 81 jours de culture, nous constatons que les deux tests sont positifs. On observe, en particulier, la présence de nombreux corps de Bollinger dans les cellules épidermiques des explants. Les inclusions virales sont particulièrement nombreuses le long des bords latéraux épaissis de l'explant. Dans la plupart des cas, le derme est complètement nécrosé, dans quelques cas, il est sain. On n'y rencontre jamais d'inclusions.

Nous pouvons conclure de ces résultats, d'une part que les explants de peau d'embryon de Poulet, cultivés *in vitro*, offrent un milieu favorable à la multiplication du virus de la variole aviaire, d'autre part qu'ils présentent des inclusions comparables à celles qu'on observe sur l'adulte atteint de la maladie. On peut espérer que d'autres virus pourront être cultivés dans des conditions analogues et que cette méthode aura une valeur générale.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439.
(2) Cette membrane nous a été fournie par M. P. Atanasiu du Service des Virus de l'Institut Pasteur (Paris).
(3) A. M. Woodruff et E. W. Goodpasture, *Amer. J. Path.*, 7, 1931, p. 209.
(4) Rivolta, 1869, cité par Chas. H. Cunningham dans *Fowl Pox in* E. L. Burnett, *Diseases of Poultry*, H. E. Biester et H. E. De Vries, éd., Iowa State College Press, Ames, Iowa, 1948, p. 567-601.
(5) O. Bollinger, *Arch. f. Path. Anat. u. Physiol.* (*Virchow*), 58, 1873, p. 349.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

VIROLOGIE. — *Lésions cytopathogènes du système réticulo-endothélial et lésions métaplasiques des cellules hépatiques épithéliales, induites par le virus choriotrope*. Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans le foie de l'embryon de poulet on observe sous l'influence du virus choriotrope, à côté d'une métaplasie chondroïde du système réticulo-endothélial, des lésions cytopathogènes, accompagnés d'une production d'acides désoxyribonucléïques, et une transformation cartilagineuse qui affecte la cellule hépatique épithéliale.

L'étude de l'histogénèse des formations cartilagineuses observées dans le foie des embryons de poulet, inoculés avec le virus choriotrope, a conduit à la mise en évidence de deux lésions qui avaient échappé jusqu'ici à l'examen histologique.

La première intéresse la cellule réticulo-endothéliale de Küppfer. En dehors des endroits où l'on voit les cellules réticulo-endothéliales se transformer et constituer des petits amas de cartilage, on observe, disséminées dans les espaces inter-trabéculaires du parenchyme, de grosses cellules isolées, globuleuses, distendues et remplies d'une substance homogène, ou disposées en gouttelettes et refoulant à la périphérie un noyau picnotique.

Une étude histochimique a permis de montrer que la substance hyaline intracellulaire ne prend pas la coloration de Mann, mais qu'elle est cependant acidophile à l'hémalun-éosine ou jaune métanyl, qu'elle se colore en bleu au Giemsa, qu'elle ne prend pas le muci-carmin, et qu'elle présente une réaction négative à la coloration de Hotchkiss-Mac Manus.

Cependant, à la coloration de Feulgen, on voit qu'à l'intérieur de la substance intracellulaire existe de grosses inclusions arrondies et homogènes aux bords assez flous, qui prennent une teinte rouge violacée, dont l'intensité atteint quelquefois celles des noyaux hépatiques. Il semble donc que dans la masse cytoplasmique de ces cellules il y ait une accumulation d'*acide désoxyribonucléique*. Ces modifications ressemblent en tout point

aux mêmes cellules globuleuses, et remplie d'une substance éosinophile et Feulgen positive, qu'on observe, à côté de proliférations tumorales, au niveau de l'endoderme de la membrane chorioallantoïque. Jamais on observe de telles modifications au niveau des cellules endothéliales des vaisseaux, et jamais on ne voit des inclusions Feulgen positives dans les cellules cartilagineuses néoformées.

Il en résulte qu'au niveau du système réticulo-endothélial interstitiel du foie, on puisse observer sous l'influence du virus choriotrope, deux sortes de lésions, l'une *métaplasique*, donnant lieu à une transformation cartilagineuse, l'autre *cytopathogène* aboutissant à la mort cellulaire et accompagnée de la production d'acide désoxyribonucléique, et qui est vraisemblablement le fait d'une multiplication du virus.

La deuxième lésion concerne la métaplasie chondroïde elle-même. Il a été clairement établi et formulé antérieurement que c'est le système réticulo-endothélial qui donne naissance à la formation de cartilages.

Toutefois, nous sommes obligés de reconnaître qu'il existe indubitablement des aspects où l'on voit la cellule hépatique elle-même s'enrober d'acide chondroïtine sulfurique et former des amas de cartilage.

Tandis que, par exemple, lors de la transformation de l'endothélium vasculaire, les chondrocytes sont gros, globuleux, à cytoplasmes clairs, on voit que lorsque la cellule hépatique donne lieu à du cartilage, celle-ci garde au sein de la substance fondamentale ses caractères morphologiques originaux. La cellule est petite et anguleuse, son cytoplasme est dense, fortement éosinophile, et granulaire, son noyau est celui d'une cellule hépatique. Par contre, le cartilage qui a été observé au niveau du rein semble, jusqu'à maintenant, dériver uniquement des cellules réticulo-endothéliales intertubulaires.

Le fait que des tissus d'origines embryologiques aussi éloignées que le système réticulo-histiocytaire et que l'épithélium hépatique, puissent sous l'influence d'un facteur autocatalytique exogène, acquérir une même fonction nouvelle aussi précise que l'élaboration de l'acide chondroïtine sulfurique, incite à poser en termes génétiques les problèmes de la spécificité et de la différenciation cellulaires, qui reçoivent, de ce fait, une méthodologie qui permet de les étudier.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

PATHOLOGIE COMPARÉE. — *Étude comparative des variations du cholestérol sanguin chez l'Européen et le Nord-Africain en fonction du sexe, de l'âge, du poids et de la tension artérielle minimale.* Note de M[lle] **Alice Rollen**, M. **Pierre Vassal**, M[me] **Renée Birman** et M[lle] **Colette Durand**, présentée par M. Robert Courrier.

Pour un âge, un poids et un sexe donné, le cholestérol sérique total est plus élevé chez l'Européen que chez le Nord-Africain vivant en France dans des conditions analogues.

Les variations du cholestérol sanguin ont été étudiées chez des sujets des deux sexes d'origine européenne et nord-africaine dans les Services de l'Hôpital Franco-Musulman. Il s'agissait de personnes habitant la région parisienne. Les sujets musulmans vivaient en France depuis plusieurs années suivant un mode de vie assez voisin de celui des Européens.

On n'a considéré ici que les variations physiologiques du cholestérol à l'exclusion de celles d'ordre pathologique. Le dosage a été effectué dans les mêmes conditions par les mêmes opérateurs employant une technique identique (méthode de Paget avec lecture au colorimètre de Duboscq).

Les tableaux I et II donnent les chiffres obtenus pour les différentes classes d'âge selon le sexe et l'origine ainsi que les moyennes pour chaque groupe.

Les variations du cholestérol avec l'âge.

Tableau I.

	Hommes.					
	Européens.			Musulmans.		
Age.	Nombre.	Moyenne (g).	Écart type.	Nombre.	Moyenne (g).	Écart type.
15-29 ans.........	5	1,96	0,71	69	1,67	0,34
30-39 »	17	2,13	0,61	48	1,79	0,44
40-49 »	31	2,27	0,58	37	1,92	0,48
50-59 »	46	2,37	0,62	52	1,99	0,48
60-69 »	32	2,01	0,42	26	2,26	0,57
70-79 »	19	2,25	0,45	4	1,70	–
Groupe total...	150 (*)	2,22	0,57	236 (**)	1,87	0,47

(*) Age moyen : 54 ans 10 mois.
(**) Age moyen : 41 ans 2 mois.

La comparaison de ces chiffres fait ressortir :

1° une augmentation régulière du cholestérol avec l'âge :

— chez les Européens, cette élévation se poursuit jusqu'à 60 ans, suivie de fluctuations pour les âges ultérieurs;

— chez les Musulmans, moyennes et écarts types augmentent régulièrement jusqu'à 70 ans. La différence entre les moyennes des âges extrêmes était de 1 σ;

— chez les Européennes, l'élévation avec l'âge se continuait jusqu'à 50 ans, atteignant 1 σ. Pour les âges supérieurs, on observait un palier. Les variations de l'écart-type étaient parallèles à celles des moyennes;

TABLEAU II.

	Femmes.					
	Européennes.			Musulmanes.		
Age.	Nombre.	Moyenne (g).	Écart type.	Nombre.	Moyenne (g).	Écart type.
15-29 ans.........	15	1,89	0,32	20	1,72	0,31
30-39 »	19	2,21	0,48	14	1,91	0,25
40-49 »	31	2,42	0,54	9	2,01	0,51
50-59 »	56	2,53	0,61	9	2,84	0,68
60-69 »	44	2,53	0,65	5	2,26	0,44
70-79 »	17	2,62	0,66	–	–	–
GROUPE TOTAL...	182 (*)	2,43	0,61	57 (**)	2,04	0,57

(*) Age moyen : 52 ans 6 mois.
(**) Age moyen : 38 ans.

— chez les Musulmanes, l'augmentation se poursuivait jusqu'à 60 ans.

Pour ces quatre catégories, le taux du cholestérol sanguin atteint donc ses valeurs maximales entre 50 et 70 ans, pour s'arrêter ou fléchir par la suite. L'âge des valeurs les plus élevées était toujours plus tardif chez le Musulman.

2° Les chiffres des groupes nord-africains sont presque toujours systématiquement plus faibles que ceux des groupes européens de même âge et de même sexe (tableau III).

TABLEAU III.

Écart ethnique (en % des valeurs nord-africaines).

Ages.	Hommes.	Femmes.
15-29 ans.....................	17,4	9,9
30-39 »	19,0	15,7
40-49 »	18,2	20,4
50-59 »	19,1	—10,9
60-69 »	—11,1	11,5
70-79 »	32,4	

Ces chiffres représentent la différence ethnique de la cholestérolémie. On note que les valeurs européennes sont toujours plus élevées sauf pour les âges critiques, les valeurs maximales n'étant pas atteintes au même moment dans les deux groupes.

3° Une différence sexuelle donnant régulièrement des taux plus élevés chez la femme, était notée dans les deux groupes (tableau IV).

TABLEAU IV.

Écart sexuel (en % des valeurs masculines).

Ages.	Européens.	Musulmans.
15-29 ans	— 3,6	2,9
30-39 »	3,6	6,3
40-49 »	6,2	4,5
50-59 »	6,3	29,9
60-69 »	20,6	0
70-79 »	14,1	-

La différence sexuelle avantage régulièrement le sexe féminin. Pour la tranche d'âge de 15 à 29 ans cependant, il existe une petite différence en faveur du sexe masculin due peut-être au fait que le groupe renferme un faible nombre de sujets.

4° Pour un poids donné, le cholestérol est un peu moins élevé chez le Musulman que chez l'Européen. Il n'existait pas de corrélation entre le taux du cholestérol et le poids chez l'Européen, homme ou femme. Chez le Musulman des deux sexes au contraire, le cholestérol avait tendance à s'élever avec le poids (tableau V).

TABLEAU V.

Variations du cholestérol avec le poids.

	Hommes.				Femmes.			
	Européens.		Musulmans.		Européennes.		Musulmanes.	
Poids (kg).	Nombre.	Moyenne (g).	Nombre.	Moyenne (g).	Nombre.	Moyenne (g).	Nombre.	Moyenne (g).
30-39...	-	-	2	1,7	3	2,67	4	1,68
40-49...	3	1,43	13	1,75	19	2,37	11	1,77
50-59...	35	2,14	68	1,80	27	2,30	21	2,2
60-69...	25	2,08	57	1,86	27	2,42	12	2,33
70-79...	12	1,86	16	2,12	12	2,34	6	2,25
80-89...	11	2,63	10	2,05	8	2,49	-	-
90-X....	3	2,47	-	-	-	-	-	-

5° On notait dans les séries masculines mais non chez la femme une tendance faiblement significative à l'élévation du taux cholestérolémique avec la tension artérielle minimale (corrélation cholestérol sanguin/tension artérielle diastolique = 0,31 et 0,32 dans les groupes masculins, 0,14 dans les groupes féminins).

(*Laboratoire d'Anatomie de la Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e et Hôpital Franco-Musulman, Bobigny.*)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 26 JANVIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Les équations différentielles périodiques. Points d'accumulation des intégrales.* Note (*) de M. **ARNAUD DENJOY**.

L'équation périodique $dX/dz = F(z, X)$ $[X = (x, y)]$ définissant sur le tore S^3, variété à trois dimensions, une famille de trajectoires, on étudie pour chacune d'elles, et pour ses points de rencontre avec un tore S^2 méridien de S^3, leurs ensembles d'accumulation.

Dans ma précédente Note [1], j'étudiais l'allure à l'infini des images $t(N_0)$ dans U^3 des trajectoires $T(M_0)$ intégrant sur le tore S^3 de U^4 le système périodique $dX/dz = F(z, X)$ $[X = (x, y)]$. Avec certains exemples particuliers nous avons noté les propriétés correspondantes présentées par les trajectoires $T(M_0)$ et par l'ensemble $\Omega(M_0)$ de leurs points de rencontre avec le tore $C^2(o)$, méridien de S^3. Nous devons passer maintenant aux considérations générales concernant les ensembles d'accumulation de $T(M_0)$ sur S^3, de $\Omega(M_0)$ sur $C^2(o)$. Nous désignons par $T_+(M_0)$, $T_-(M_0)$, par $\Omega_+(M_0)$, $\Omega_-(M_0)$ les parties de $T(M_0)$ correspondant à $z \geqq o$, à $z \leqq o$, l'ensemble des M_n pour $n \geqq o$, pour $n \leqq o$; $V_+^3(M_0)$, $V_-^3(M_0)$ seront les ensembles d'accumulation de $T_+(M_0)$, de $T_-(M_0)$ sur S^3; $J_+^2(M_0)$, $J_-^2(M_0)$, ceux de $\Omega_+(M_0)$, de $\Omega_-(M_0)$ sur $C^2(o)$.

Nous rappellerons les principaux faits constatés pour l'équation périodique simple $d\theta/d\varphi = F(\varphi, \theta)$. Le point $M(\varphi, \theta)$ décrit le tore S^2 dont $C^1(o)$ est le méridien $\varphi = o$. Nous poserons la question de la possibilité ou de l'impossibilité d'étendre ces propriétés au cas du couple d'équations. $V_+^2(M_0)$, ..., $J_+^1(M_0)$ seront les ensembles d'accumulation de $T_+(M_0)$..., de $\Omega_-(M_0)$ sur S^2, sur $C^1(o)$ qui contient $\Omega(M_0)$.

1° Qu'il y ait ou non des cycles, l'ensemble des nombres $(\theta_n - \theta_0)/n$ [des points $i_n(\theta_0)$ situés sur la droite $\varphi = 1$ dans le plan des φ, θ] possède un point

d'accumulation unique α, indépendant de θ_0, le même pour $n+\infty$, et pour $n-\infty$.

Cette propriété n'a pas d'analogue avec le système double, puisque nous avons réalisé le cas de cycles partout denses sur S^3, et dont les périodes (r, m, q) forment des associations toutes différentes.

2° *S'il existe des cycles sur* S^2 (α rationnel), les ensembles $V_+^2(M_0)$, $V_-^2(M_0)$ sont généralement différents et ils dépendent de M_0.

Par exemple, soit H un ensemble de parallèles de S^2, H étant fermé, fini ou non, dénombrable ou non, partiellement continu on non dense.

On forme immédiatement une équation $d\theta/d\varphi = F$, possédant une famille de cycles identique à H. Celui-ci sépare sur S^2 des bandes B_m limitées par deux parallèles ϖ, ϖ' de H. Si M_0 est dans B_m, $V_+^2(M_0)$, $V_-^2(M_0)$ seront à volonté l'un (et le même pour B_m donné) ϖ, l'autre ϖ'. Sur $C^1(o)$, les M_n sont isolés si M_0 est étranger à H.

Avec le système de deux équations, s'il y a des cycles, et particulièrement des cycles de périodes diverses, les ensembles $V_+^3(M_0)$, $V_-^3(M_0)$ [et corrélativement $J_+^2(M_0)$, $J_-^2(M_0)$], très généralement différents, doivent pouvoir présenter des dispositions variant beaucoup avec M_0. Je soumets ce sujet d'étude au lecteur.

3° S'il n'existe pas de cycle sur S^2 (α irrationnel) : indépendamment de M_0, d'une part $V_+^2(M_0)$, $V_-^2(M_0)$, d'autre part $J_+^1(M_0)$, $J_-^1(M_0)$ sont identiques entre eux, et aussi à un ensemble V^2, à un ensemble J^1, indépendants de M_0, le dernier parfait.

Nous avons trouvé un exemple de système double, où l'absence de cycles s'accompagne de ce fait : $i_n(N_0)$ tend vers un point unique o, le même pour $n+\infty$ et pour $n-\infty$, et ce point est indépendant de N_0. *Ces conditions sont-elles des conséquences nécessaires de l'absence de cycles sur* S^3 ? Je pose la question.

4° Toujours en l'absence de cycle sur S^3 (α irrationnel), si M_0 est sur J^1, $\Omega(M_0)$ est partout dense sur J^1, $T(M_0)$ est partout dense sur V^2.

Dans le cas où J^1 est non dense sur $C^1(o)$, et V^2 non dense sur le tore S^2, j'ai signalé (AM, II, p. 896) que les contigus i_m de J^1 pouvaient se répartir en plusieurs séries distinctes, et même en une infinité, chacun des i_m étant (par la substitution θ_0, θ_1) le conséquent d'un contigu de la même série et le précédent d'un autre. Les i_m offrent la disposition mutuelle sur $C^1(o)$ des points $e^{i(\omega_p+n\alpha)}$ sur le cercle trigonométrique, les ω_p étant des irrationnelles deux à deux indépendantes (p et n entiers, $p>o$, n quelconque).

Chacune de ces séries de contigus est la section par $C^1(o)$ d'une région R_p du complémentaire de V^2 sur S^2, chaque région R_p a pour frontière la totalité de V^2. Dans le plan, les exemples de continus, frontière commune de plus de deux régions ou d'une infinité de régions, sont assez laborieux à créer. Sur le tore S^2, l'opération est très simple.

Sur S^3, les ensembles $V_+^3(M_0)$, $V_-^3(M_0)$ sont aussi des continus, puisque les arcs M_0M_n et M_0M_{-n} de $T(M_0)$ sont des continus. Soit K l'un de ces continus,

par exemple $V_+^3(M_0)$. On voit immédiatement que si $M'_0(x'_0, y'_0, z'_0)$ est sur K, $T(M'_0)$ est intégralement sur K.

En effet, M'_0 est point limite, pour k et $z_k+\infty$, d'une suite $P_k(u_k, v_k, z_k)$ située sur $T(M_0)$: n étant positif ou négatif, mais fixe, soient $M'_n(x'_n, y'_n, z'_0+n)$ sur $T(M'_0)$ et $P_{k+n}(u_{k+n}, v_{k+n}, z_k+n)$ sur $T(M_0)$. Dès $k+n>0$, P_{k+n} est sur $T_+(M_0)$, et pour $k+\infty$, en raison de la continuité de $F(x, y, z)$, l'arc P_kP_{k+n} de $T(M_0)$ tend vers l'arc $M'_0M'_n$ de $T(M'_0)$. Donc M'_n est sur K, $T(M'_0)$ est en totalité sur K.

Je pose ces deux questions :

a. $T_+(M'_0)$ et $T_-(M'_0)$ sont-ils nécessairement partout denses sur $K=V_+^3(M_0)$, sur $K=V_-^3(M_0)$?

b. Sinon, en est-il au moins ainsi quand l'ensemble $\Omega(M_0)$ est dense en lui-même? Nous disons en même temps que $T(M_0)$ est dense en lui-même, chacun de ses points lui étant accumulatif.

Convenons de dire qu'un continu K de S^3 est de l'espèce (E) s'il contient la trajectoire $T(M_0)$ de chacun de ses points M_0; $V_+^3(M_0)$ et $V_-^3(M_0)$ sont de l'espèce (E). Nous dirons qu'un continu K de l'espèce (E) est plus particulièrement de l'espèce (E_0) si, pour chacun de ses points M_0, $T_+(M_0)$ et $T_-(M_0)$ sont partout denses sur $K\equiv V_+^3(M_0)\equiv V_+^3(M_0)$.

Tout continu K *de* S^3, *ne contenant pas de cycle et appartenant à l'espèce* (E), *renferme un continu* K_0 *de l'espèce* (E_0).

Si K n'est pas dans (E_0) il existe sur K deux points M_0^1 et I_1, distants de $r_1>0$, tels que la sphère ouverte $\sigma(I_1, r_1)$ de U^4, ayant pour centre I_1 et pour rayon r_1, ne contient aucun point soit de $T_+(M_0^1)$, soit de $T_-(M_0)$. Le maximum de r_1 est atteint. Nous supposons r_1 égal à ce nombre. Les continus $V_+^3(M_0^1)$ et $V_-^3(M_0^1)$ sont dans K, disjoints de $\sigma(I_1, r_1)$, et ils sont de l'espèce (E). Si tous deux sont étrangers à (E_0), soit K_1 l'un d'eux; puis dans K_1, deux points M_0^2, I_2 de distance r_2 maximum, tels que $\sigma(I_2, r_2)$ ne contient aucun point soit de $T_+(M_0^2)$ soit de $T_-(M_0^2)$. Nous supposons K_1 identique au continu $V_+^3(M_0^1)$, $V_-^3(M_0^1)$ donnant le plus grand r_2; I_2 et $T(M_0^2)$ sont sur K_1, contenu dans K. Donc $r_2\leqq r_1$. Si $V_+^3(M_0^2)$ et $V_-^3(M_0^2)$ sont tous deux étrangers à (E_0), on recommence. Et ainsi de suite.

Ou bien on est arrêté à un ensemble K_m appartenant à (E_0). Ou bien on continue indéfiniment. Les K_n décroissent. Les nombres r_n ne croissent pas. Or la sphère $\sigma(I_n, r_n)$ ne contenant aucun point de K_{n+1} et r_n décroissant, toutes les sphères $\sigma(I_n, r_n/2)$ sont disjointes. Donc r_n tend vers 0. Soit $K_\infty=\Pi K_n$; K_∞ est un continu (ou un point). Si M_0 est sur K_∞, $T(M_0)$ est dans tout K_n, donc dans K_∞. De plus la distance à $T_+(M_0)$ et à $T_-(M_0)$ de tout point I de K_∞ est inférieure à tout r_n. Elle est donc nulle. K_∞ est dans (E_0).

La section de K_∞ par $C^2(0)$ est un ensemble J^2 non fini, puisque K ne

contenait pas de cycle. J^2, fermé, dense en lui-même, est parfait.

$$J^2_+(M_0) = J^2_-(M_0) = J^2,$$

indépendamment de M_0 sur J^2.

5° La disparition du cas singulier de Poincaré pour l'équation unique (avec α irrationnel) correspond au fait suivant : Il n'y a pas de trajectoire isolée.

Cela se produit quand $d\theta_1/d\theta_0$ est à variation bornée. *Y a-t-il, en l'absence de cycle, une condition vérifiée par* DX/DX_0 *entraînant que toute trajectoire* $T(M_0)$ *est dense en elle-même ?*

Sur $C^2(o)$, soit un ensemble $\Omega(M_0)$ isolé, s'il en existe. Nous pourrions donner l'indice o à celui des M_n dont la distance ρ aux autres est maximum. Pour $r < \rho$, la section quasi circulaire $c(M_0, r)$ de $\sigma(M_0, r)$ par $C^2(o)$ est à distance $\geqq \rho - r$ des points $M_n (n \neq o)$. Le transformé $c_n(r)$ de $c(M_0, r)$ pour $z = n$, est un ensemble ouvert contenant M_n, et à distance positive r_n de M_0. Mais $c_n(r)$ peut être extrêmement ramifié, et il est possible que $\eta(r)$, minimum de r, soit nul, quel que soit r. Si $\eta(r)$ est positif pour une valeur r' de r, en prenant $r < \eta(r')$, on aura des ensembles $c_n(r)$ tous disjoints.

Si donc les aires se conservent sur $C^2(z)$ pour z variable : ou bien quel que soit M_0, la trajectoire $T(M_0)$ est dense en elle-même ; ou bien, si $T(M_0)$ est isolée, $\eta(r) = o$ quel que soit $r > o$.

Dernières remarques. — Les points $i_n(N_0)$ sur le plan $z = 1$ de U^3, les points M_n de $C^2(o)$, les arcs $T^n_+(M_0)$ et $T^n_-(M_0)$ de $T(M_0)$, limités par M_0, M_n, varient continûment avec N_0, avec M_0. Leurs ensembles d'accumulation sont dès lors soumis à des lois générales dont on trouvera en particulier l'étude dans la deuxième partie de mes *Leçons sur le Calcul des coefficients* [pour les $T(M_0)$, *voir* p. 214]. De ce point de vue, des problèmes se posent. Également la métrique peut intervenir. Existe-t-il, pour ces ensembles d'accumulation, des propriétés statistiques, c'est-à-dire vérifiées par tous les points initiaux M_0 [et par ceux de $\Omega(M_0)$] sur $C^2(o)$, exception faite d'un ensemble d'aire nulle ?

J'arrêterai ici l'étude poursuivie dans cette suite de cinq Notes. Il m'a été dit que la question des systèmes différentiels périodiques avait attiré l'attention des mathématiciens intéressés par la mécanique analytique, sans toutefois qu'aucune publication ait révélé si le sujet a été abordé avec fruit. J'ai voulu conduire les chercheurs au seuil des problèmes à résoudre. J'ai souhaité les aider en leur présentant des exemples caractéristiques, et des méthodes permettant d'en construire bien d'autres.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 28.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques pour une cheminée déversante avec influence de la hauteur de chute dans le cas d'un orifice.* Note de M. **Léopold Escande.**

Méthode pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximum pour une cheminée d'équilibre à étranglement associée au fonctionnement d'un orifice.

Dans une étude précédente [1], nous avons étudié les manœuvres rythmiques les plus dangereuses dans le cas d'une chambre d'équilibre déversante en négligeant l'influence des variations de la hauteur de chute dues aux oscillations du plan d'eau. Dans la présente Note, nous montrons comment il peut être tenu compte de cet élément, en supposant que l'installation considérée ne comporte pas de régulateur et que les manœuvres correspondent à l'ouverture d'une section déterminée et constante offerte au passage de l'eau.

Soient H et Q la charge au-dessus de l'orifice et le débit absorbé par les turbines à un instant quelconque. En régime permanent ces grandeurs deviennent H_0 et Q_0 et l'on a, avec les notations habituelles :

$$H = H_0 + P_0 + Z,$$

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{U}{U_0} = \sqrt{\frac{H_0 + P_0 + Z}{H_0}} \neq 1 + \frac{Z + P_0}{2H_0} = 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0} = u.$$

Les équations générales s'écrivent quand l'orifice est ouvert :

$$v\frac{dv}{dz} + \frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} + z \pm p = 0, \qquad w = v + u, \qquad p = p_0 w^2$$

ou encore

$$(1) \quad \begin{cases} v\dfrac{dv}{dz} + \dfrac{v}{2h_0} + z \pm p = 0, \\ w = v + u = v + 1 + \dfrac{z}{2h_0} + \dfrac{p_0}{2h_0}, \\ p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 + \dfrac{z}{2h_0} + \dfrac{p_0}{2h_0}\right)^2. \end{cases}$$

Nous conservons les mêmes hypothèses et nous considérons la même succession de manœuvres que dans notre Note précédente.

1. A l'instant initial, le débit des turbines est nul et le déversement s'achève, w étant négatif, les équations s'écrivent

$$v\frac{dv}{dz} + z - p = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dz} = -\frac{z-p}{v},$$

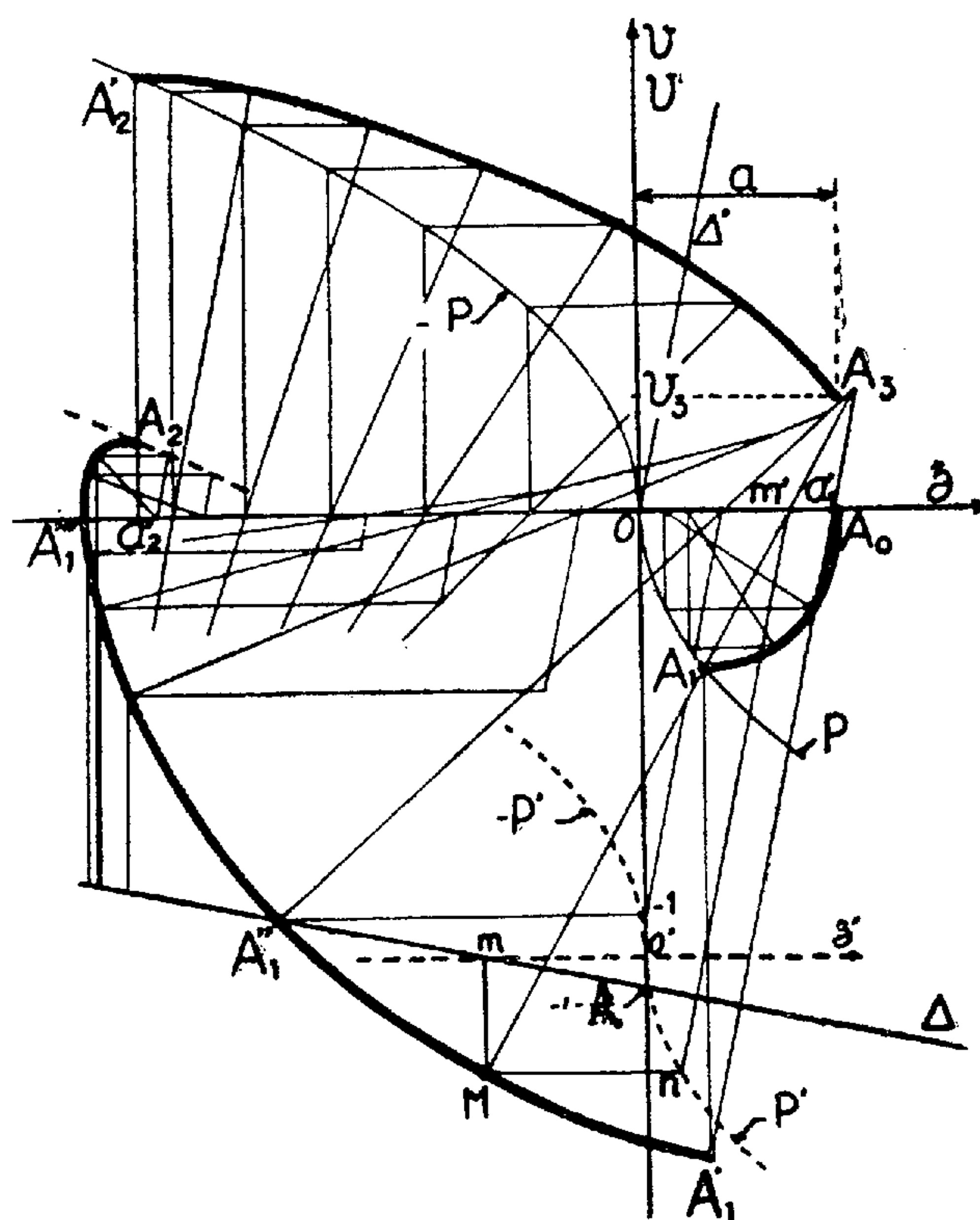
$$w = v, \qquad p = p_0 w^2 = p_0 v^2.$$

Dans cette phase, la construction demeure la même que précédemment puisque la hauteur de chute n'intervient pas, l'orifice étant fermé.

La courbe (z, v) part du point $A_0(a, 0)$ de l'axe Oz avec une tangente verticale, le centre de courbure étant à l'origine O des coordonnées et aboutit au point $A_1(z_1, v_1)$.

Les normales se construisent au moyen de la parabole P d'équation $z = p_0 v^2$.

En A_1, point d'intersection de la courbe (z, v) et de la parabole P, la tangente est horizontale, les vitesses v et w sont maxima en valeur absolue.



2. On ouvre en grand l'orifice et les équations sont celles du système (1).

Le point de fonctionnement saute en A'_1 de coordonnées

$$z'_1 = z_1, \qquad v'_1 = v_1 - 1 - \frac{z'_1}{2h_0} - \frac{p_0}{2h_0},$$

où la normale est parallèle à la droite Δ' d'équation $v = 2h_0 z$.

Le rayon de courbure en A'_1 est

$$\rho'_1 = \frac{|v'_1|}{8h_0^3}[4h_0^2 + 1].$$

La construction de la normale en un point M de la courbe (z, v) au-delà de A'_1 utilise un calque sur lequel sont tracés les axes rectangulaires $v'O'z'$ et deux branches de parabole :

P' d'équation $z' = p_0 v'^2$;

— P' d'équation $z' = -p_0 v'^2$.

On trace sur le graphique la droite Δ d'équation

$$v = -1 - \frac{z}{2h_0} - \frac{p_0}{2h_0}.$$

Cette droite est normale à Δ' quand les systèmes d'axes zOv et $z'O'v'$ sont parallèles.

La normale Mm' en M s'obtient ainsi :

— on superpose le calque au graphique, les axes Ov et $O'v'$ étant confondus et l'axe $O'z'$ passant par l'intersection m de la droite Δ et de la verticale M;

— l'horizontale de M coupe alors P' en n et la parallèle à Δ' issue de n rencontre Oz au point m'.

La courbe (z, v) coupe la droite Δ au point A''_1 où w et p sont nuls.

Au-delà de A''_1, w est positif et l'équation des forces vives devient

$$v\frac{dv}{dz} + \frac{v}{2h_0} + z + p = 0.$$

La parabole utilisée sur le calque est maintenant — P' au lieu de P'.

La courbe (z, v) coupe l'axe des z au point A'''_1 où la tangente est verticale.

Elle s'élève, passe par un maximum de v et rencontre la parabole — P' en un point A_2 où la tangente est parallèle à Δ : en A_2, la vitesse w est maximum et la fermeture complète instantanée de l'orifice intervient.

3. Les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz} + z + p = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dz} = -\frac{z+p}{v},$$
$$w = v, \qquad p = p_0 w^2.$$

Le point de fonctionnement saute de $A_2(z_2, v_2)$ en A'_2 de coordonnées $z'_2 = z_2$, $v'_2 = v_2 + 1 + (z_2/2h_0) + (p_0/2h_0)$ où le centre de courbure est en a'_2, projection de A'_2 sur Oz.

La construction des normales à partir de la parabole — P d'équation $z = -p_0 v^2$ se poursuit comme il a été indiqué dans notre précédent travail jusqu'au point $A_3(a, v_3)$ correspondant à l'instant où le plan d'eau atteint le seuil déversant de cote a au-dessus du niveau statique en grandeur relative.

Le débit qui arrive à cet instant dans la cheminée d'équilibre est $Q_3 = v_3 Q_0$.

4. Comme nous l'avons montré dans nos travaux antérieurs (²), la durée θ du déversement et le volume total déversé Ω_d sont donnés, à partir de $Q_3 = fW_3 = v_3 Q_0$, par les formules

$$\theta = \frac{LW_0}{g\sqrt{AP_0}} \operatorname{arc\,tg} \frac{W_3}{W_0}\sqrt{\frac{P_0}{A}},$$
$$\Omega_d = \frac{W_0^2}{2g}\frac{Lf}{P_0}\operatorname{Log}\left[1 + \frac{P_0}{A}\frac{W_3^2}{W_0^2}\right].$$

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 837.
(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Microdosage du fluor applicable aux atmosphères et aux milieux biologiques.* Note (*) de MM. **René Fabre, René Truhaut** et **Jean Bernuchon.**

Dosage par le nitrate de thorium en présence de « SPADNS » comme indicateur. Application : 1° aux atmosphères industrielles, après captation à l'aide d'eau distillée, dans un appareil du type « impinger », suivie d'une distillation en présence de silice et d'acide sulfurique; 2° aux milieux biologiques après minéralisation.

Deux d'entre nous ont antérieurement établi, en collaboration avec Rouquette (1), une technique pour le microdosage du fluor dans les végétaux et souligné à cette occasion l'importance biologique d'une telle détermination. Poursuivant nos recherches, nous avons pu améliorer encore la sensibilité et la précision du dosage et surtout l'appliquer aux atmosphères industrielles et aux milieux biologiques les plus complexes.

1. Microdosage du fluor dans les atmosphères. — Il comporte les phases successives suivantes :

1° *Captation des composés fluorés.* — Dans le cas des poussières fluorées, cette captation peut être réalisée avec un rendement de l'ordre de 99 %, par passage à travers un filtre en papier (Whatman n° 40 de préférence), adapté à un appareil de prélèvement tel que l'appareil ARM (2).

Mais, lorsque, comme c'est presque toujours le cas pour les émanations fluorées industrielles, ces poussières sont accompagnées de vapeurs d'acide fluorhydrique ou d'acide hydrofluosilicique, ce procédé conduit à des erreurs par défaut. Il convient alors de faire appel au barbotage dans un appareil du type « Impinger » (3) renfermant 25 ml d'eau distillée pure ou légèrement alcalinisée par la soude. A condition d'employer une buse d'un diamètre convenable (ordre du millimètre) et de réaliser des aspirations énergiques, imprimant une grande vitesse (débit de l'ordre de 10 à 20 l/mn) à la veine gazeuse, le rendement de captation n'est jamais inférieur à 98 %.

2° *Séparation du fluor.* — Cette séparation est nécessaire du fait que divers ions, SO_4^{--} et PO_4^{---}, en particulier, gênent la réaction utilisée pour le dosage. Elle est réalisée par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, en milieu sulfurique et en présence de silice, dans les conditions antérieurement décrites (1).

Pour éviter cette opération, certains auteurs, et en particulier Nielsen et Dangerfield (4), recommandent l'adsorption de l'ion F^-, sur une résine

échangeuse d'anions, la Duolite A 41, avec élution subséquente par un volume relativement faible de solution de soude, d'abord 0,1 N, puis 0,01 N.

Les essais que nous avons effectués nous ont montré que, en présence de poussières fluorées relativement peu solubles dans l'eau, telles que celles de fluorure d'aluminium, une telle méthode n'était pas quantitative et, de plus, n'assurait pas la séparation des anions F^- et PO_4^{---}. C'est pourquoi nous préférons la méthode par distillation précédemment employée, comme beaucoup plus générale.

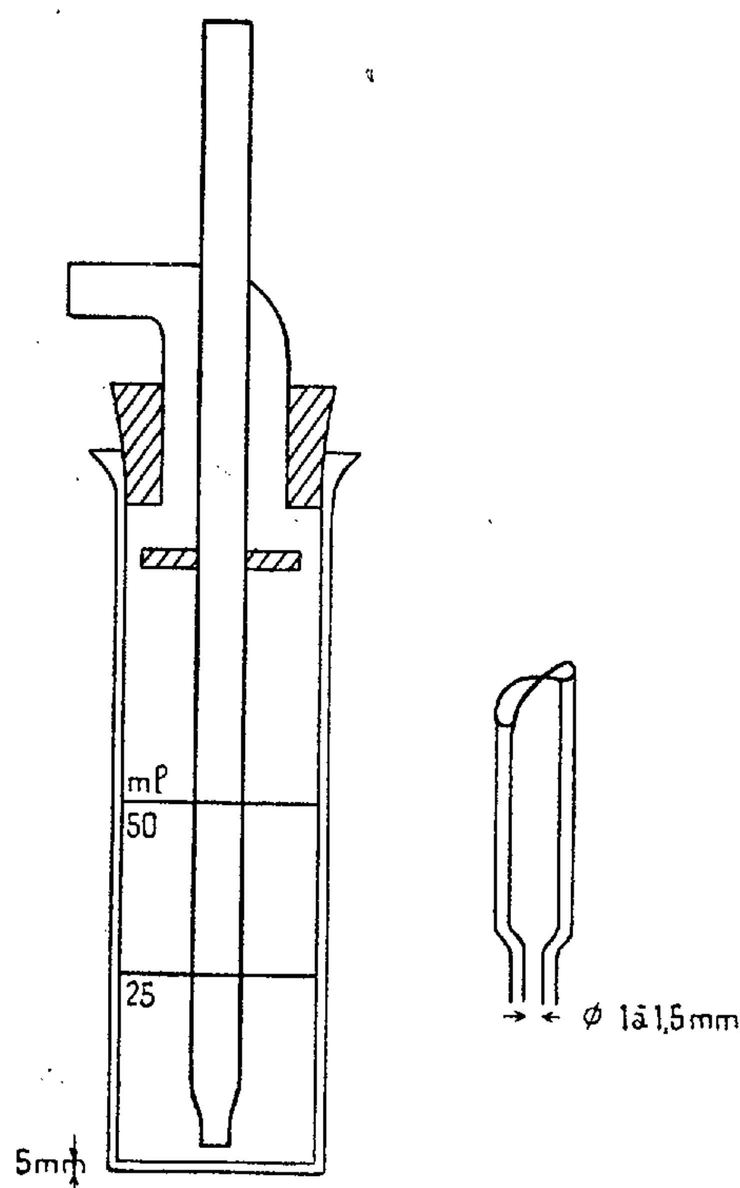


Fig. 1. — « Impinger ».

3° *Microdosage du fluor dans le distillat.* — Il est réalisé par titrimétrie avec le nitrate de thorium selon le principe classique de Willard et Winter ([5]) mais, comme indicateur de l'excès de thorium, nous avons, au lieu d'alizarinesulfonate de sodium, utilisé, à la suite de Banerjee ([6]), le SPADNS, composé résultant de la copulation du diazo de l'acide *p*-sulfanilique avec le sel de sodium de l'acide chromotropique (acide dihydroxy-1.8 naphtalènedisulfonique-3.6). Voici la technique suivie :

Une partie aliquote du distillat, variable selon la concentration en F^-, est introduite dans une capsule de porcelaine *d'un blanc très pur* (contenance : environ 100 ml) et additionnée, après neutralisation par HONa N/10, de 1 ml de solution aqueuse de SPADNS à 0,02 g pour 100 ml et de 1 ml

d'une solution tampon (pH 3,1) *fraîchement préparée* en mélangeant dans l'ordre :

Acétate de sodium M	100 ml
Eau distillée	303
Acide chlorhydrique N	97

Après avoir complété à 50 ml avec de l'eau distillée, on ajoute, goutte à goutte, avec une microburette graduée au 1/100° de millilitre en agitant mécaniquement, une solution 0,004 M de nitrate de thorium $(NO_3)_4$ ThL, $4 OH_2$, jusqu'à virage du rouge au violet. Le virage est apprécié par comparaison

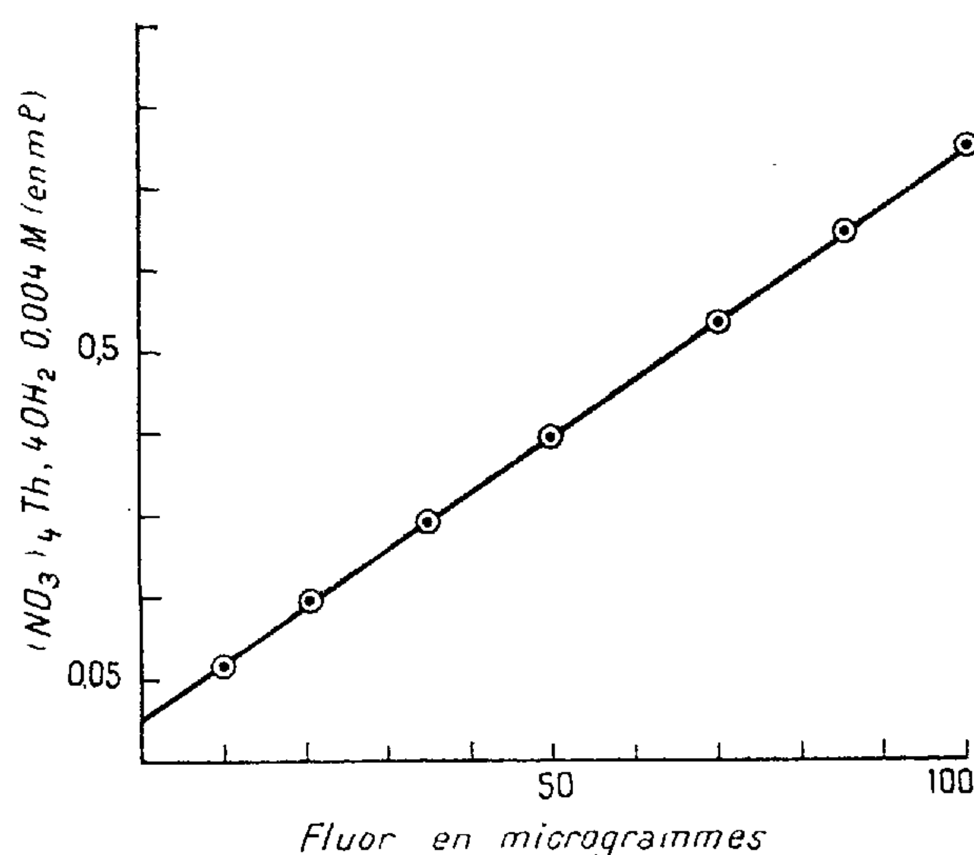


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage.

avec un témoin à base d'eau distillée, renfermant pour 50 ml, 1 ml de solution tampon, 1 ml de solution de SPADNS et 0,05 ml de solution à 0,004 M de nitrate de thorium, témoin dans lequel se trouve réalisée la teinte sensible permettant un microdosage plus précis que par emploi de l'alizarinesulfonate de sodium. Un expérimentateur entraîné peut, en effet, apprécier le virage à 0,01 ml près de nitrate de thorium 0,004 M, ce qui correspond à une précision de 1 à 3 ‰ pour une sensibilité de l'ordre du microgramme.

Nous donnons ci-jointe, à titre d'exemple, une courbe d'étalonnage obtenue avec des quantités de fluor comprises entre 0 et 100 μg.

Pratiquement, pour le dosage dans les atmosphères industrielles, il suffit de prélever 30 à 50 l d'air. Les maximums de concentration tolérables généralement admis étant, dans le cas de l'acide fluorhydrique, 3 ml/m^3 soit, à la température de 20°, sensiblement 2,5 mg/m^3 et, dans le cas des fluorures, 2,5 mg/m^3, la méthode possède une sensibilité plus que suffi-

sante pour les besoins de l'hygiène industrielle; elle est par ailleurs plus précise que les méthodes antérieurement publiées que nous avons essayées, et en particulier que celle de Harrold et Hurlburt (7).

Un point important de la technique consiste à n'utiliser pour le titrage que des capsules préalablement soumises à un nettoyage rigoureux au moyen d'une pâte à base de silice pure et d'eau, de manière à conserver au virage toute sa sensibilité.

2. Microdosage dans les milieux biologiques. — Il comporte, en premier lieu, la minéralisation indispensable du fluor, obtenue dans les conditions antérieurement fixées (1) par calcination vers 500° en présence d'un mélange d'oxyde et d'acétate de magnésium, le taux de fluor de ces deux substances étant déterminé dans un essai à blanc. Il est ensuite procédé à la séparation du fluor par distillation et à son microdosage dans le distillat comme il a été dit plus haut.

Nous avons appliqué cette méthode au microdosage du fluor dans l'eau, dans les boissons alcooliques ainsi que dans les matériaux biologiques les plus divers, en particulier dans les os, les dents, le sang, l'urine, le lait, etc. Nous nous en sommes également servi pour suivre l'imprégnation fluorée chez les Insectes, et en particulier les Abeilles. Il est possible, en particulier, dans ce dernier cas, d'opérer sur un matériel très minime (quelques Insectes), et d'apprécier avec précision l'importance de cette imprégnation (8).

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) R. Fabre, R. Truhaut et A. Rouquette, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 226.

(2) A. Vallaud, *C. R. du 3e Congrès technique de Sécurité et d'Hygiène du Travail*, Avignon, octobre 1952, p. 284-290.

(3) A. Avy, J. Bernuchon et F. Cartier, *Arch. Mal. Prof.*, 14, 1953, p. 469-478.

(4) J. P. Nielsen et B. S. Dangerfield, *Arch. Ind. Health*, 2, 1955, p. 61-65.

(5) H. H. Willard et O. B. Winter, *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), 5, 1933, p. 7.

(6) G. Banerjee, *Analyt. Chim. Acta*, 13, 1955, p. 409-414 et *Z. Anal. Chem.*, 146, 1955, p. 417-422.

(7) G. C. Harrold et R. V. Hurlburt, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 1504.

(8) J. Guilhon, R. Truhaut et J. Bernuchon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 360.

(*Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

M. **Jacques Tréfouël** présente le rapport de M. Pierre Brygoo, sur la *Conférence internationale sur l'information scientifique*, qui a eu lieu à Washington du 16 au 21 novembre 1958 et à laquelle l'Académie l'avait délégué.

M. **Maurice Roy** fait hommage des deux fascicules suivants : 1° *Théorie thermodynamique condensée de l'élasticité linéaire;* 2° *Luftfahrtforschung in Frankreich und ihre Perspektiven im Rhamen Europas.*

M. **André Cournand** adresse en hommage une série de tirages à part de ses travaux et un Ouvrage intitulé : *L'insuffisance cardiaque chronique, Études physiopathologiques,* écrit en collaboration avec MM. Jean Lequime et Paul Regniers.

CORRESPONDANCE.

M. **Robert Ph. Dollfus** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. **Maurice Caullery.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° United states atomic energy commission. Technical information service extension, Oak Ridge. *Nuclear Science Abstracts. Subject and author indexes,* volumes 5-10, 1951-1956;

2° *Ciba Foundation Symposium on Medical biology and Etruscan origins.*

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure des groupes libres.* Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

Soit G un groupe libre engendré par un ensemble infini A, de puissance $\mathfrak{m}$, d'éléments générateurs libres. Quel que soit l'élément b de G, il existe une composition finie réduite unique d'éléments de A qui représente b. Soit $A^* = \{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$ le sous-ensemble fini de A comprenant tous les éléments de A qui figurent dans l'expression de b. L'élément b a un degré fixe u_{a_i} par rapport à tout élément a_i, $i = 1, 2, \ldots, k$. Nous dirons que b est de degré $u_a = 0$ par rapport à tout élément a de l'ensemble $A - A^*$. Soit n un entier ≥ 2. Nous allons répartir les éléments de G en classes de la façon suivante. Soit c un élément quelconque de G, a un élément de A et u_a le degré de c par rapport à a. Soit λ_a le nombre de la suite $0, 1, \ldots, n-1$ qui satisfait la congruence $u_a \equiv \lambda_a \pmod{n}$. Nous dirons que c fait partie de la classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a \in A}$. Il

existe pour toute classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ ainsi définie un sous-ensemble fini ou vide $A^* = \{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$ de A, tel que $\lambda_a \neq 0$ si $a \in A^*$ et que $\lambda_a = 0$, si $a \in A - A^*$. Quel que soit l'ensemble $\{\lambda_a\}_{a\in A}$ de nombres λ_a de la suite $0, 1, \ldots, n-1$, dont un nombre au plus fini sont $\neq 0$, la classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ contient une infinité d'éléments de G et elle contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c. Le groupe G est la réunion des classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ qui sont disjointes deux à deux et qui sont toutes d'égale puissance. Appelons produit de deux classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ et $M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}$ l'ensemble des éléments de G qui peuvent se mettre sous la forme d'un produit bc, où $b \in M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ et $c \in M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}$. On a

$$M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A} M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A} = M^{(n)}\binom{a}{\nu_a}_{a\in A},$$

où $\nu_a \equiv \lambda_a + \mu_a \pmod{n}$ quel que soit $a \in A$. Avec cette loi de composition, les classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ forment un groupe abélien $\Gamma^{(n)}$ associé au groupe libre G. L'élément neutre de $\Gamma^{(n)}$ est la classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A}$ et l'inverse d'une classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ est la classe $M^{(n)}\binom{a}{n-\lambda_a}_{a\in A}$. Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, le groupe $\Gamma^{(n)}$ est un ensemble de même puissance que A. Quel que soit le sous-groupe γ du groupe $\Gamma^{(n)}$, la réunion des classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ qui constituent les éléments de γ est un sous-groupe invariant de G. Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, la classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A}$ est un sous-groupe invariant de G. L'ordre d'une classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ considérée comme élément du groupe $\Gamma^{(n)}$ est égal à n/d, où d est le p. g. c. d. de n et de tous les nombres λ_a (dont un nombre au plus fini sont $\neq 0$). Tout système irréductible d'éléments générateurs du groupe $\Gamma^{(n)}$ a la même puissance que le groupe $\Gamma^{(n)}$. L'ensemble des classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ dont chacune contient un élément (et un seul) de la base A est un système irréductible d'éléments générateurs du groupe $\Gamma^{(n)}$. Quel que soit l'ensemble B d'éléments libres générateurs de G, l'ensemble des classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ qui comprennent des éléments de B est générateur du groupe $\Gamma^{(n)}$. Quel que soit l'entier $n \geqq 2$, les classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ ont un caractère intrinsèque : elles sont indépendantes de la base A qui sert à les déterminer et dépendent uniquement de n et de la structure du groupe G.

Aucun élément d'une classe nulle $M^{(n)}\begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}_{a\in A}$ n'est libre, il ne fait partie d'aucune base de G.

Si un groupe libre G est engendré par un ensemble A d'éléments générateurs libres, quel que soit le sous-ensemble $A^\star$ de A qui engendre un groupe libre $G^\star$, tout élément libre de $G^\star$ est aussi un élément libre de G. Si A est fini, tout élément libre de G qui appartient à $G^\star$ est aussi un élément libre de $G^\star$. Il s'ensuit que pour savoir si un élément c d'un groupe libre G engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments générateurs est libre ou non, il suffit d'envisager le groupe libre $G^\star$ engendré par le sous-ensemble fini $A^\star$ de A comprenant tous les éléments de A qui figurent dans la composition finie réduite d'éléments de A qui représente c. Si c est libre dans $G^\star$ il est aussi libre dans G. Quels que soient les deux éléments a_1 et a_2 de A et quel que soit l'entier m, si $\varepsilon_i = \pm 1$, $i = 1, 2, 3$ les éléments $a_1^{\varepsilon_1} a_2^{\varepsilon_2}$ et $(a_1^{\varepsilon_1} a_2^{\varepsilon_2})^m a_1^{\varepsilon_3}$ de G sont libres, alors que $(a_1^{\varepsilon_1} a_2^{\varepsilon_2})^m$ n'est pas libre si $m > 1$. Quel que soit le sous-ensemble fini $A^\star = \{a_1, a_2, \ldots, a_k\}$ de A et quels que soient les entiers $n_1, n_2, \ldots, n_k$ dont l'un au moins est égal à $+1$ ou à -1, l'élément $c = a_1^{n_1} a_2^{n_2} \ldots a_k^{n_k}$ est libre, alors que si aucun des nombres $n_1, n_2, \ldots, n_k$ ne prend l'une des valeurs $+1$ ou -1, l'élément c n'est pas libre. Toute classe $M^{(n)}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$ où l'un au moins des nombres λ_a est égal à 1 contient une infinité d'éléments libres. Une classe $M^{(n)}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$ ne contient aucun élément libre si le p. g. c. d. de n et de tous les nombres λ_a est > 1. Quel que soit le groupe libre G engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments libres et quel que soit l'entier $n \geq 2$, toute classe $M^{(n)}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$ contient des éléments non libres. Soit $\mathfrak{M}$ un ensemble irréductible de classes $M^{(n)}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$, générateur du groupe abélien $\Gamma^{(n)}$ associé au groupe libre G. Choisissons un élément et un seul dans chaque classe de $\mathfrak{M}$ et soit $A^\star$ l'ensemble des éléments ainsi choisis. Toute base de G peut être obtenue de cette façon, mais l'ensemble $A^\star$ n'est pas forcément générateur de G. Il suffit que $A^\star$ contienne un élément non libre de G pour qu'il engendre un sous-groupe propre de G. Si $n = 2$, toute classe non nulle $M^{(n)}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$ d'éléments d'un groupe libre G engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments générateurs libres contient aussi bien des éléments libres que des éléments non libres. Si le p. g. c. d. des exposants d'un élément c de G par rapport aux différents éléments de A qui figurent dans la composition finie réduite d'élément de A qui le représente est > 1, c n'est pas libre. Tout groupe libre engendré par un ensemble infini A d'éléments générateurs libres possède une infinité indénombrable de sous-groupes invariants. Si n est un nombre composé > 2, il existe une infinité de classes $M^{(n)}\begin{pmatrix} a \\ \lambda_a \end{pmatrix}_{a\in A}$ qui sont dépourvues

d'éléments libres de G. Quel que soit le sous-groupe g d'un groupe libre G, de base A, et quel que soit l'entier $n \geqq 2$, l'ensemble des classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ qui contiennent des éléments de g est un sous-groupe du groupe abélien $\Gamma^{(n)}$ associé à G. La réunion des classes nulles $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A'}$ $n=2, 3, \ldots$ est un ensemble générateur du groupe G. Aucune classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ ne saurait contenir plus d'un élément d'une même base de G. Quel que soit le sous-groupe g du groupe libre G de base A et quelles que soient les classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ et $M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}$ qui contiennent des éléments de g, les deux ensembles $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}\cap g$ et $M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}\cap g$ sont d'égale puissance. Un groupe libre G engendré par un ensemble A de puissance $\mathfrak{m}$ d'éléments libres possède une infinité de puissance $>\mathfrak{m}$ de sous-groupes qui ne sont ni invariants ni maxima, l'ensemble des automorphismes extérieurs de G est de puissance $>\mathfrak{m}$ et il existe un ensemble de puissance $>\mathfrak{m}$ de sous-ensembles propres de G qui sont isomorphes à G. D'autre part, G possède un ensemble de puissance $>\mathfrak{m}$ de sous-groupes invariants.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la transformation de Fourier des distributions généralisées.* Note (*) de M. **Charles Roumieu**, transmise par M. Jacques Hadamard.

Cette Note complète celle du 27 janvier 1958 ([1]). On y étudie la transformation de Fourier de certaines classes de distributions généralisées construites par dualité sur des classes de fonctions analytiques. Le théorème sur le support du produit de convolution ne s'étend pas à ces nouvelles distributions généralisées.

1. Soient $\{M_p\}$, $\{N_p\}$ deux suites positives logarithmiquement convexes vérifiant

$$\varliminf_{p\to\infty}\frac{1}{p}\frac{M_p}{M_{p-1}}>0;\qquad \varliminf_{p\to\infty}\frac{1}{p}\frac{N_p}{N_{p-1}}>0.$$

On désignera par $\mathcal{M}$ l'ensemble des suites $\{M_p\}$ logarithmiquement convexes vérifiant $\sum_{p=1}^{\infty}(M_p)^{-(1/p)}<+\infty$.

$\mathcal{S}(\{M_p\}, \{N_p\})$ désigne l'espace vectoriel des fonctions indéfiniment déri-

vables sur la droite vérifiant

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |x^q f^{(p)}(x)|^2\,dx \leq A h^{2p} k^{2q} (M_p)^2 (N_q)^2$$

$$(p=0,\ 1,\ 2,\ \ldots;\ q=0,\ 1,\ 2,\ \ldots) \qquad \text{pour un A, un } h, \text{ un } k.$$

En particulier $\mathcal{S}(\{p!\}, \{N_p\})$ est un espace de fonctions analytiques. $\mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\})$ est le dual de $\mathcal{S}(\{M_p\}, \{N_p\})$. Si $\{M_p\} \in \mathfrak{M}$, on a $\mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\}) \subset \mathcal{D}'(\{M_p\})$. On établit pour les $\mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\})$ des théorèmes analogues à ceux relatifs aux espaces $L'^2(\{M_p\}, \{N_p\})$ (2).

La transformation de Fourier habituelle est un isomorphisme entre $\mathcal{S}(\{M_p\}, \{N_p\})$ et $\mathcal{S}(\{N_p\}, \{M_p\})$; par la formule de Parseval, on définit la transformation de Fourier dans $\mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\})$; c'est un isomorphisme entre $\mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\})$ et $\mathcal{S}'(\{N_p\}, \{M_p\})$.

2. $\Omega(\{M_p\}), \{N_p\})$ est l'espace vectoriel des fonctions indéfiniment dérivables définies sur la droite vérifiant

$$|f^{(p)}(x)| \leq A h^p M_p \exp\left[\bar{N}\left(\frac{|x|}{k}\right)\right] \qquad (p=0,\ 1,\ 2,\ \ldots) \qquad \text{pour tout } k, \text{ un A, un } h;$$

$$\bar{N}(r) = \sup_{p \geq 0}\left(p \operatorname{Log} r - \operatorname{Log}\frac{N_p}{N_0}\right).$$

$\Omega'_1(\{M_p\}, \{N_p\})$ est l'espace vectoriel des transformées de Fourier des fonctions de $\Omega(\{M_p\}, \{N_p\})$.

On pose $Q_p = \inf\limits_{r \leq p} N_r N'_{p-r}$; on peut définir :

le produit multiplicatif $\varphi f(x)$: Si $\varphi \in \mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\})$ et $f(x) \in \Omega(\{M_p\}, \{N'_p\})$ alors $\varphi f(x) \in \mathcal{S}'(\{M_p\}, \{Q_p\})$;

le produit de convolution $\varphi \star \psi$: Si $\varphi \in \mathcal{S}'(\{N_p\}, \{M_p\})$ et $\psi \in \Omega'_1(\{N'_p\}, \{M_p\})$ alors $\varphi \star \psi \in \mathcal{S}'(\{Q_p\}, \{M_p\})$.

3. Application à l'étude de la structure des distributions généralisées.

THÉORÈME 1. — *Soient* $\{M_p\} \in \mathfrak{M}$ *et* $\{M'_p\} \in \mathfrak{M}$. *Toute* $\varphi \in \mathcal{D}'(\{M_p\})$ *nulle pour* $x < 0$ *est de la forme*

$$\varphi = \gamma \star f(x), \qquad f(x) \in \mathcal{E}(\{M'_p\}); \qquad f(x) = 0 \quad \textit{pour} \quad x < 0;$$

$$\gamma \in \bigcup_{\{R_p\} \in \mathfrak{M}} \mathcal{E}'(\{R_p\}) \quad \textit{et de support origine.}$$

THÉORÈME 2. — *Soient* $\{M_p\}$ *et* $\{M'_p\}$ *deux suites logarithmiquement convexes vérifiant*

$$\lim_{p \to \infty} \frac{1}{p} \frac{M_p}{M_{p-1}} = +\infty; \qquad \lim_{p \to \infty} \frac{1}{p} \frac{M'_p}{M'_{p-1}} = +\infty.$$

Toute $\varphi \in \mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\})$ [*resp.* $\varphi \in \Omega'_1(\{M_p\}, \{N_p\})$] *est de la forme*

$$\varphi = \gamma \star f(x); \qquad f(x) \in \Omega(\{M'_p\}, \{N_p\}) \qquad [\text{resp. } f(x) \in \mathcal{S}(\{M'_p\}, \{N_p\})],$$

γ, *distribution généralisée de support origine.*

THÉORÈME 3. — *Soit* $\{M_p\} \in \mathfrak{M}$ *vérifiant*

$$\sum_{p=1}^{\infty} \frac{M_{p-1}}{M_p} \operatorname{Log} \frac{M_p}{M_{p-1}} < +\infty.$$

Alors, toute $\varphi \in \mathcal{E}'(\{M_p\})$ *est égale à une série* $\sum_{p=0}^{\infty} D^p \mu_p$ *convergente dans* $\mathcal{E}'(\{M_p\})$, *les* μ_p *étant des mesures de supports contenus dans le segment-support de* φ.

THÉORÈME 4. — *Soit* $\{M_p\}$ *logarithmiquement convexe vérifiant* $(1/p)(M_p/M_{p-1})$ *non décroissante;*

$$\lim_{p \to \infty} \frac{1}{p} \frac{M_p}{M_{p-1}} = +\infty; \qquad \sum_{p=1}^{\infty} (M_p)^{-\frac{1}{p}} = +\infty.$$

$\mathcal{S}'(\{M_p\}, \{N_p\})$ *contient deux distributions généralisées* φ, ψ, *à supports compacts non ponctuels dont le produit de convolution* $\varphi \star \psi$ *a un support ponctuel.*

Le théorème 4 est à rapprocher du résultat suivant de M. Rubel [3] : Il existe deux fonctions entières $f(z)$, $g(z)$ de type exponentiel, paires, de type exponentiel nul sur l'axe réel, telles que type $(fg) <$ type $f +$ type g. M. J. P. Kahane [3] a établi qu'il existe une infinité de fonctions entières de type exponentiel 1, de type exponentiel nul sur l'axe réel, telles que tout produit fini formé avec ces fonctions est de type exponentiel 1.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) C. ROUMIEU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 678.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 346.

(3) Travail non publié.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formation d'une classe de fonctions pseudo-aléatoires.* Note de M. **JEAN-PAUL BERTRANDIAS**, présentée par M. Georges Darmois.

Conformément à une terminologie employée antérieurement [1], j'appellerai fonction pseudo-aléatoire toute fonction $u(t)$ complexe, bornée, nulle pour $t < 0$, satisfaisant aux conditions suivantes :

a. $\lim_{T \to \infty} (1/T) \int_0^T u(t)\, dt = 0$;

b. la fonction de corrélation $\gamma(h) = \lim_{T \to \infty} (1/T) \int_0^T \overline{u(t)}\, u(t+h)\, dt$ existe, est continue, et $\gamma(0) = 0$, $\gamma(\infty) = 0$.

Je me propose dans cette Note de construire une classe de fonctions pseudo-aléatoires généralisant celles qui ont été étudiées dans des Notes précédentes [1], [2], [3]. Pour cela, je démontrerai le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Soit* $\psi(t)$ *un polynome de degré* $\nu \geq 2$ *dont le terme en* t^ν *a un*

coefficient irrationnel A. *Soit* $\varphi(n)$ *une fonction de l'entier n telle que la suite des points de coordonnées* $\varphi(n+q)-\varphi(n)$, $\psi(n)$, $\psi(n+1)$, $\ldots$, $\psi(n+p)$ *soit uniformément répartie modulo* 1 *dans l'hypercube* $\mathcal{C}_{p+2}$ *quel que soit q pour tout* $p \leqq \nu - 1$. *Soit* $r(z)$ *une fonction non négative, bornée, intégrable au sens de Riemann dans l'intervalle* (0, 1). *On considère la fonction définie pour* $t \geqq 0$ *par*

$$f(t) = e^{2i\pi\varphi(n)}$$

dans l'intervalle $\Delta_n : t_{n-1} \leqq t < t_n$ *avec* $t_n - t_{n-1} = r(x_n)$, *où* $x = \underbrace{\psi(n)}$ [*partie fractionnaire de* $\psi(n)$]. *Dans ces conditions,* $f(t)$ *est une fonction pseudo-aléatoire.*

La démonstration s'appuie sur le calcul de la fonction de corrélation $\gamma(h)$.

Soit A_p^T l'ensemble des points t tels que $t \leqq T$ et que $t+h$ soit dans le $p^{\text{ième}}$ intervalle suivant celui de t :

$$\gamma(h) = \lim_{T \to \infty} (I_0 + I_1 + \ldots + I_p + \ldots), \tag{1}$$

avec

$$I_p = \frac{1}{T} \int_{A_p^T} \overline{f(t)} f(t+h)\, dt. \tag{2}$$

En recouvrant tous les intervalles A_p^T pour $p \geqq p_0$ par des intervalles de longueur h ayant même origine que les intervalles A_p^T et n'ayant pas entre eux plus d'un point commun, on démontre que

$$\lim_{T \to \infty} (I_{p_0} + I_{p_0+1} + \ldots) < \frac{K}{p_0}, \tag{3}$$

où K est une constante indépendante de p_0.

Si Δ_N est l'intervalle contenant T et si p est différent de zéro, l'expression I_p peut s'écrire :

$$I_p = \frac{N}{T} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N} e^{2i\pi[\varphi(n+p)-\varphi(n)]} \mu\left[\underbrace{\psi(n)}, \underbrace{\psi(n+1)}, \ldots, \underbrace{\psi(n+p)}\right],$$

où $\mu\left[\underbrace{\psi(n)}, \ldots, \underbrace{\psi(n+p)}\right]$ est nul si h n'est pas compris entre $\sigma_p = \sum_{k=n+1}^{n+p-1} r\left[\underbrace{\psi(k)}\right]$ et $\sigma'_p = \sum_{k=n}^{n+p} r\left[\underbrace{\psi(k)}\right]$, et est égal au minimum des quatre quantités $r\left[\underbrace{\psi(n)}\right]$, $r\left[\underbrace{\psi(n+p)}\right]$, $h - \sigma_p$, $\sigma'_p - h$ dans le cas contraire.

La suite des coordonnées $\psi(n)$, $\psi(n+1)$, $\ldots$, $\psi(n+\nu-1)$ est uniformément répartie modulo 1 dans l'hypercube C_ν car toute combinaison linéaire à coefficients entiers de $\psi(n)$, $\ldots$, $\psi(n+\nu-1)$ est un polynome de degré $\nu' \geqq 1$ dont le terme $t^{\nu'}$ a un coefficient irrationnel.

D'autre part, pour tout $q \geqq \nu$

(4) $$\underbrace{\psi(n+q)} = \lambda^q \underset{\vee}{A} + \sum_{k=0}^{\nu-1} \lambda_k^q \underbrace{\psi(n+k)},$$

où λ^q et les λ_k^q sont des entiers.

Donc quel que soit p, μ est une fonction intégrable au sens de Riemann dans l'hypercube $\mathcal{C}_\nu$. En employant un théorème classique de H. Weyl ([4]) on montre alors facilement que T/N tend vers $R = \int_0^1 r(\psi)\,d\psi$ et que pour tout p différent de zéro :

(5) $$\lim I_p = 0.$$

De (3) et (5) on déduit

$$\gamma(h) = \lim_{T \to \infty} I_0 = \lim_{T \to \infty} \frac{N}{T} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N} \mu[\underbrace{\psi(n)}]$$

où $\mu[\underbrace{\psi(n)}]$ est égal à zéro si $r[\underbrace{\psi(n)}] \leqq h$, et à $r[\underbrace{\psi(n)}] - h$ dans le cas contraire. $\mu(\psi)$ est une fonction intégrable au sens de Riemann et le théorème de Weyl donne

$$\gamma(h) = \frac{1}{R}\int_0^1 \mu(\psi)\,d\psi = \frac{1}{R}\int_{r(\psi - h) > 0} [r(\psi) - h]\,d\psi.$$

On vérifie que $\gamma(h)$ satisfait à la condition b énoncée au début. De plus comme $\gamma(h) \equiv 0$ à partir d'une valeur finie de h, la valeur moyenne de $\gamma(h)$ est nulle et d'après ([3]) $\lim\limits_{T \to \infty} (1/T) \int_0^T f(t)\,dt = 0$. La fonction $f(t)$ est donc bien pseudo-aléatoire.

([1]) J. Bass et P. Krée, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1083.
([2]) J. Bass, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1217; 247, 1958, p. 1163.
([3]) J. Bass et J. P. Bertrandias, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2457.
([4]) *Math. Ann.*, 77, 1916, p. 313.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une généralisation des procédés de sommation de Hausdorff et la solution d'un problème de moments* ([1]). Note (*) de M. **Kurt Endl**, présentée par M. Paul Montel.

On donne pour une nouvelle classe de procédés de sommation du type de Hausdorff un critère de régularité et l'analogue d'un théorème de Hausdorff pour un problème de moments plus général.

Parmi les classes diverses de procédés de sommation la classe de Hausdorff jouit de deux propriétés importantes : Deux procédés sont toujours commu-

tatifs et, s'ils sont encore réguliers, compatibles. Ces deux propriétés résultent, comme on sait, essentiellement de la possibilité, de représenter la matrice H de chaque procédé de Hausdorff sous la forme $H = \delta\mu\delta$ ou $\delta = ((-1)^n \binom{m}{n})$ et μ est une matrice dont les éléments (réels) sont égaux à o en dehors de la diagonale principale; par conséquent tout procédé de Hausdorff est donné par une suite (μ_n) de nombres réels, la suite des éléments dans la diagonale de μ. La question de savoir quelles suites (μ_n) donnent lieu à un procédé régulier a été résolue par Hausdorff lui-même ([2]) :

Théorème de Hausdorff. — Pour que $H(\mu) = \delta\mu\delta$ soit régulier, il faut et il suffit que μ_n soit une suite régulière de moments, c'est-à-dire qu'il existe une fonction ψ à variation bornée telle que $\mu_n = \int_0^1 x^n d\psi$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$ avec $\psi(+0) = \psi(0) = 0$ et $\psi(1) = 1$.

La démonstration, par l'intermédiaire du théorème de Tœplitz, est basée sur le théorème (de Hausdorff) suivant :

THÉORÈME. — *Pour qu'une suite (μ_n) satisfasse à la condition*

$$\sum_{n=0}^{m} \binom{m}{n} |\Delta^{m-n} \mu_n| < K \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots),$$

il faut et il suffit, qu'il existe une fonction ψ à variation bornée telle que

$$\mu_n = \int_0^1 x^n \, d\psi \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Il y a plusieurs possibilités de généraliser ces procédés de Hausdorff ([3]). Ici nous considérons une matrice $\delta^{(\alpha)}$ qui jouera le rôle de la matrice δ :

$$\delta^{(\alpha)} = \left((-1)^n \binom{m+\alpha}{m-n}\right) \qquad (\alpha \geqq 0)$$

et formons, avec une matrice diagonale $\mu = (\mu)_n$ les produits $H^{(\alpha)}(\mu) = \delta^{(\alpha)} \mu \, \delta^{(\alpha)}$. On obtient de cette façon, comme dans le cas précédent de Hausdorff, pour tout α une nouvelle classe de procédés de sommation, c'est-à-dire, si l'on fait parcourir à α les nombres réels $\geqq 0$, une famille non dénombrable de classes de procédés, dont la classe de Hausdorff se présente comme cas particulier $(\alpha = 0)$.

Le problème de régularité d'un tel procédé $H^{(\alpha)}(\mu)$ conduit à une nouvelle forme du problème des moments : il se pose la question de caractériser les suites (μ_n) satisfaisant à

$$(1) \qquad \sum_{n=0}^{m} \binom{m+\alpha}{m-n} |\Delta^{m-n} \mu_n| < K \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots).$$

On voit immédiatement qu'une suite (μ_n) satisfaisant à (1) est une suite de moments $\mu_n = \int_0^1 x^n d\psi (n = 0, 1, 2, \ldots)$. Mais la réciproque n'est pas vraie pour $\alpha > 0$. La classe de suites (μ_n) caractérisées par (1) est une sous-classe de la classe des suites de moments. Cette sous-classe est donnée par le

THÉORÈME 1. — *Pour qu'une suite (μ_n) satisfasse à la condition (1) il faut et il suffit qu'il existe une fonction χ à variation bornée telle qu'on ait*

$$\mu_n = \int_0^1 x^{n+\alpha} d\chi \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Cette représentation spéciale permet de discuter les autres conditions du théorème de Tœplitz. Comme les éléments $h_{mn}^{(\alpha)}$ de la matrice $H^{(\alpha)}(\mu)$ sont donnés par $h_{mn}^{(\alpha)} = \binom{m+\alpha}{m-n} \Delta^{m-n} \mu_n$ la condition

$$(2) \qquad \lim_{m \to \infty} \sum_{n=0}^{m} \binom{m+\alpha}{m-n} \Delta^{m-n} \mu_n = 1$$

donne [en supposant (1)] : $\chi(1) - \chi(+0) = 1$. La troisième condition de Tœplitz

$$(3) \qquad \binom{m+\alpha}{m-n} \Delta^{m-n} \mu_n \to 0 \qquad (n \text{ fixé}, n = 0, 1, 2, 3, \ldots, m \to \infty)$$

résulte pour $\alpha > 0$ déjà de (1), tandis que, dans le cas de Hausdorff $\alpha = 0$, la condition (1) entraîne (3) seulement pour $n \geq 1$ mais ne permet pas de conclure que $\lim_{m \to \infty} \binom{m}{0} \Delta^m \mu_0 = 0$. En s'appuyant sur ces résultats on peut énoncer le

Critère de régularité : Pour qu'un procédé $H^{(\alpha)}(\mu) = \delta^{(\alpha)} \mu \, \delta^{(\alpha)}$ soit régulier il faut et il suffit, que $\mu_n = \int_0^1 x^{n+\alpha} d\chi$, où χ est une fonction à variation bornée satisfaisant à $\chi(1) - \chi(+0) = 1$.

La démonstration du théorème 1 suit les idées d'une des démonstrations originales de Hausdorff pour le cas $\alpha = 0$, mais sous une forme arrangée par Aronszajn et Bosanquet ([4]).

THÉORÈME 2. — *Pour qu'une suite de moments $\mu_n = \int_0^1 x^n d\psi$ satisfasse à (1), il faut et il suffit que $\int_0^1 x^{-\alpha} |d\chi| < \infty$.*

On peut démontrer ce théorème pour χ monotone en partant directement de la condition (1), mais dans le cas général une démonstration directe ne paraît pas très accessible. La démonstration complète du théorème 2 se fait en utilisant le théorème 1.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) Un aperçu des résultats a été donné dans une conférence à l'occasion du Congrès international 1958 à Edinburgh.

(2) F. Hausdorff, *Summationsmethoden und Momentenfolgen* I et II (*Math. Z.*, 9, 1921, p. 74-109 et 280-299). Pour toute cette théorie de Hausdorff, *voir* Hardy, *Divergent Series*, Oxford 1949, p. 247-281.

(3) K. Endl, *Math. Z.*, 65, 1956, p. 113-132.

(4) *Voir* Hardy, *Divergent Series*, p. 259-260 et 281. Note concernant le § 11.9 du livre.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quelques observations sur les fonctions dérivables presque partout.* Note de M. **Benedetto Pettineo**, présentée par M. Paul Montel.

Je rappelle d'abord quelques notions et résultats antérieurs (1).

Soit $F(x)$ une fonction réelle, continue sur l'intervalle (a, b). Pour tout intervalle $T\equiv(\alpha, \beta)\subset(a, b)$ posons $F[T]=F(\beta)-F(\alpha)$. Je dirai que l'ensemble fermé $C\subset(a, b)$ est recouvert par un système (fini) ΣT_i d'intervalles T_i de (a, b), deux à deux sans points intérieurs communs, lorsque chaque intervalle T_i contient quelques points de C; tout point de C est à l'intérieur d'un des intervalles T_i ou constitue une extrémité commune à deux d'entre eux. Soit $[\Sigma T]_C$ la classe de tous les systèmes ΣT_i recouvrant C.

Je dirai que $F(x)$ possède la variation $\nu[C]$ sur l'ensemble C si, à chaque $\varepsilon>0$, on peut faire correspondre un $\delta>0$ de sorte qu'on ait $|\nu[C]-\sum_i F[T_i]|<\varepsilon$ pour tout système ΣT_i de $[\Sigma T]_C$ pour lequel $m(T_i)<\delta$.

Pour que $\nu[C]$ *existe il faut et il suffit que la série*

$$O[\Delta_1]+O[\Delta_2]+\ldots+O[\Delta_r]+\ldots \tag{1}$$

des oscillations de F *sur les intervalles* Δ_r *contigus à* C *soit convergente.*

On a

$$F(b)-F(a)=\nu[C]+F[\Delta_1]+F[\Delta_2]+\ldots. \tag{2}$$

Posons $C^x=(a, x)C$, $\nu(x)=\nu[C^x]$. Je dirai que $F(x)$ est absolument continue [à variation bornée] sur l'ensemble C lorsque $\nu(x)$ est absolument continue [à variation bornée] sur (a, b). Je dirai en outre que $F(x)$ est presque absolument continue [presque à variation bornée] sur (a, β) lorsque, à tout $\varepsilon>0$, on peut faire correspondre un ensemble fermé C sur lequel F est absolument continue [à variation bornée] et tel qu'on ait $(b-a)-m(C)<\varepsilon$.

Toute fonction presque à variation bornée est aussi presque absolument continue (et réciproquement).

Pour que la fonction $F(x)$ *ait une dérivée (finie) presque partout sur* (a, b) *il faut et il suffit que* F *soit presque absolument continue sur* (a, b).

J'observerai avant tout que, au lieu de la continuité de $F(x)$, on peut seulement supposer que $F(x)$ soit continue presque partout sur (a, b) [c'est-à-dire qu'il existe un ensemble E de mesure nulle tel que $F(x)$ soit continue en tout point de $(a, b) - E$]; car les considérations déjà exposées peuvent se répéter dans la nouvelle hypothèse.

Si donc $F(x)$ est dérivable presque partout sur (a, b), à tout $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un ensemble fermé C sur lequel F est absolument continue ou, simplement, à variation bornée et tel qu'on ait $(b-a) - m(C) < \varepsilon$. Si $\Delta_1, \Delta_2, \ldots, \Delta_r, \ldots$, sont les intervalles contigus à C, en posant $F'(x) = F(x)$ si $x \subset C$ et faisant $F'(x)$ linéaire sur tout Δ_r, de la convergence de (1), ou (2), on déduit aisément que F' est à variation bornée sur (a, b). Ce résultat, que M. S. Marcus a retrouvé ([2]), généralise un théorème de M. A. Marchaud, concernant les fonctions continues dont tous les ensembles de niveau sont finis ([3]).

Je suppose maintenant que la fonction continue $F(x)$ possède une dérivée $f(x)$ (finie) presque partout sur (a, b).

Si $F(x)$ est à variation bornée sur l'ensemble fermé C, on a ([1])

(3) $$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{d\nu(x)}{dx} = f(x) \qquad \text{(presque partout sur C)}$$

et, puisque $\nu(x)$ est constante sur tout intervalle Δ_r (contigu à C), on a

(4) $$\nu(x) = \int_{C^x} f(x)\,dx + \alpha(x) \qquad (a \leq x \leq b),$$

où l'intégrale est celle de Lebesgue et $\alpha(x)$ possède une dérivée nulle presque partout.

Pour que $F(x)$ soit aussi absolument continue sur C il faut et il suffit que

(5) $$\nu(x) = \int_{C^x} f(x)\,dx.$$

D'après cela, on est naturellement conduit à penser que toute fonction continue $F(x)$ qui est déterminée sur (a, b) (au moins à une constante près) par sa dérivée $f(x)$, existant seulement presque partout, jouit de la propriété fondamentale suivante :

A. *Si* $F(x)$ *est à variation bornée sur l'ensemble fermé* C, *elle est aussi absolument continue sur* C, *de sorte qu'on ait*

(6) $$\nu[C] = \int_C f(x)\,dx.$$

Toute fonction intégrale définie jusqu'à présent jouit de la propriété A. Par exemple, si $f(x)$ est *complètement totalisable*, on peut montrer que F jouit de la propriété A en parcourant la suite (transfinie) des opérations indiquées par

M. A. Denjoy pour construire l'intégrale F. L'intérêt de la propriété A est sans doute en relation avec la validité de la proposition suivante :

B. *Toute fonction continue* $F(x)$ *qui jouit de la propriété* A *est déterminée sur* (a, b) *par sa dérivée* $f(x)$ *(existant seulement presque partout).*

D'après cela, *la classe des fonctions continues* $F(x)$ *qui sont déterminées sur* (a, b) *par leur dérivée* $f(x)$ *(donnée presque partout) coïncidera avec la classe des fonctions presque absolument continues qui jouissent en outre de la propriété* A. On arriverait ainsi à donner une définition descriptive bien générale de l'intégrale.

Ici je me limite à montrer que B est vrai si, au lieu de ma définition de la variation $\nu[C]$, on utilise la *variation définie* de M. Denjoy (existant lorsque la série $F[\Delta_1]+F[\Delta_2]+\ldots$ est absolument convergente). En effet, si $f=0$ et F n'est pas constante, supposons, pour fixer les idées, $F(a)<F(b)$. Alors, ainsi qu'il est bien connu (Denjoy), on peut trouver un ensemble parfait C de mesure nulle tel que $F(x)$ prenne les mêmes valeurs aux extrémités de tout intervalle Δ_r contigu à C, et prenne une seule fois toute autre valeur comprise entre $F(a)$ et $F(b)$, *le sens de variation de* F *sur* C *étant constant*. Donc $F[\Delta_r]=0$, $\nu[C]$ existe et, si $x\subset C$, on a $\nu(x)=F(x)-F(a)$.

La fonction $\nu(x)$ (constante sur tout intervalle Δ_r) est ainsi à variation bornée sur (a, b) et l'on a $\nu[C]=\nu(b)=F(b)-F(a)>0$.

Cette conclusion est toutefois absurde car, si A est vrai, de (6) (où $f=0$) on tire $\nu[C]=0$.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 553. *Voir* aussi *Atti Acc. Sc., Lettere e Arti di Palermo*, 17, 1956-1957, p. 211-238.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2346, th. 2.

(3) *Fund. Math.*, 20, 1933, p. 105-116.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES NON LINÉAIRES. — *Existence et stabilité des solutions périodiques de certains systèmes de n équations différentielles à coefficients périodiques; cas où* $p\leq n$ *fonctions associées sont identiquement nulles.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur étudie dans cette Note le système de n équations différentielles

$$dx_i/dt=\lambda f_i(x_k, t)$$

de même période T, lorsque $p\leq n$ fonctions associées $F_i(x_k)=(1/T)\int^T f_i(x_k, t)\,dt$ sont identiquement nulles.

Soit un système de n équations différentielles non linéaires

$$\frac{dX_i}{dt}=\lambda f_i(X_k, t) \qquad (i, k=1, \ldots, n) \tag{I}$$

$f_i(X_k, t) = f_i(X_k, t+T)$ les fonctions f_i sont périodiques de même période T en t, λ, $f_i(X_k, t)$ X_k, t sont réels; on fait de plus les hypothèses suivantes sur les fonctions $f_i(X_k, t)$: Dans un certain domaine (D) assigné aux X_k; elles sont continues par rapport à t. Elles admettent des dérivées premières par rapport aux X_k, ces dérivées sont continues par rapport aux X_k et à t, et vérifient une condition de Lipschitz par rapport aux X_k.

De plus quel que soit $M(X_k) \in D$, on a

$$\text{(II)} \qquad \int_0^T f_i(X_k, t)\, dt = 0, \qquad (1 \leqq i \leqq p),$$

les X_k étant des constantes.

A. Étudions maintenant le système linéaire (S), les $p_{ik}(t)$ continues et satisfaisant à (II)

$$\text{(III)} \qquad \frac{dx_i}{dt} = \lambda \Sigma_k p_{ik}(t)\, x_k.$$

Les solutions canoniques satisfont à la condition

$$\text{(IV)} \qquad x_i(T, \lambda) = S(\lambda)\, x_i(0, \lambda).$$

Il est clair que $x_i(t, \lambda)$, $x_i(0, \lambda)$, $S(\lambda)$ sont des fonctions entières de λ, pour $|\lambda|$ petit, $|\lambda| < \lambda_1$), on a

$$\text{(V)} \qquad \begin{cases} x_i(t, \lambda) = x_{i0}(t) + \lambda x_{i1}(t) + \lambda^2 x_{i2}(t) + \ldots, \\ x_i(0, \lambda) = x_{i0}(0) + \lambda x_{i1}(0) + \lambda^2 x_{i2}(0) + \ldots, \\ \quad S(\lambda) = 1 + \alpha_1 \lambda + \alpha_2 \lambda^2 + \ldots, \end{cases}$$

en posant

$$\text{(VI)} \qquad \begin{cases} P_{ik}(t) = \displaystyle\int_0^t p_{ik}(t')\, dt', \\ Q_{ik}(t) = \Sigma_j \displaystyle\int_0^t p_{ij}(t')\, dt' \int_0^{t'} p_{jk}(t'')\, dt''. \end{cases}$$

Compte tenu de ce que

$$\text{(VII)} \qquad \begin{cases} x_{i1}(t) = x_{i10} + \Sigma_k P_{ik}(t)\, x_{i0}, \\ x_{i2}(t) = x_{i20} + \Sigma_j P_{ij}(t)\, x_{j10} + \Sigma_j Q_{ij}\, x_{j0}, \\ \text{avec} \quad x_{i10} = x_{i1}(0), \qquad x_{i20} = x_{i2}(0). \end{cases}$$

On a en égalant les coefficients de λ, λ^2 dans les deux membres de (IV)

$$\text{(VIII)} \qquad \begin{cases} \alpha_1 x_{i0} = \Sigma_k P_{ik}(T)\, x_{k0}, \\ \alpha_1 x_{i10} + \alpha_2 x_{i0} = \Sigma_j P_{ij}(T)\, x_{j10} + \Sigma_j Q_{ij}(T)\, x_{j0}. \end{cases}$$

Il résulte de (II) que $i \leqq p$, on a

$$\text{(IX)} \qquad \alpha_1 x_{i0} = \Sigma_k P_{ik}(T)\, x_{k0} = 0.$$

Il en résulte deux cas distincts : 1° pour $i \leqq p$, $x_{i0} = 0$, $\alpha_1 \neq 0$; pour $i \geqq p+1$, on a alors

(X) $$\alpha_1 x_{i0} = \Sigma_k P_{ik}(T) x_{k0} \qquad (k \geqq p+1),$$

α_1 est alors racine de l'équation de degré $n-p$ obtenue en annulant le déterminant D d'éléments $A_{ij} = P_{ij}(T) - \alpha_1 \delta_{ij}$:

$$i \geqq p+1, \qquad j \geqq p+1, \qquad \delta_{ij} = 0 \quad \text{si } i \neq j, \qquad \delta_{jj} = 1$$

2° $\alpha_1 = 0$: les premières équations (VIII) donnent pour $i \geqq p+1$:

(XI) $$\sum_{k=0}^{k=n} P_{ik}(T) x_{k0} = 0,$$

les deuxièmes équations (VIII) donnent pour $i \leqq p$:

(XII) $$\alpha_2 x_{i0} = \Sigma_k Q_{ik}(T) x_{k0},$$

α_2 est racine de l'équation de degré p obtenue en annulant le déterminant D' dont les éléments sont

$$A_{ik} = Q_{ik}(T) - \alpha_2 \delta_{ik} \qquad (i \leqq p;\ k = 1, \ldots, n),$$
$$A_{ik} = P_{ik}(T) \qquad (i \geqq p+1;\ k = 1, \ldots, n).$$

Les cas des racines multiples sont exclus. Connaissant α_1 et α_2 on peut déterminer les y_{i0} à un facteur près. On désigne par $y_{ji}(t, \lambda)$ les solutions canoniques; l'indice j définit le système de fonctions canoniques; i définit la fonction. Les y_{ji} pour $j \leqq n-p$ correspondent aux $n-p$ valeurs des α_1, les y_{ji} pour $n \geqq j \geqq n-p+1$ correspondent aux p valeurs de α_2

Si $H(t, \lambda)$ est le déterminant des $y_{ji}(t, \lambda)$, les y_{ji0} sont constants $y_{ji0} = y_{ji}(t, 0)$ ainsi que les $H_{jk}(t, 0)$.

Puisque $y_{ji0} = 0$ pour $j \leqq n-p (i \leqq p)$:

(XIII) $$H_{jk}(t, 0) = H_{jk0} = 0 \qquad \text{pour } j \geqq n-p+1 \qquad (i \geqq p+1),$$

on a

$$H(t, 0) = H_0 \neq 0$$

B. Après avoir effectué le changement de variables $X_i = \alpha_i + x_i$:

$$P(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n) \in D \qquad (\text{P fixé}).$$

Le système devient

(XIV) $$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{dx_i}{dt} = \lambda f_i(\alpha_k + x_k, t) = \lambda\left(\Sigma_k \dfrac{\partial f_i}{\partial x_k}(\alpha_k, t) + f_i(\alpha_k, t) + Q_i(x_k, t)\right) \\ Q_i(x_n) = f_i(x_k + \alpha_k, t) - \Sigma_i \dfrac{\partial f_i}{\partial x_k}(\alpha_k, t) x_k - f_i(\alpha_k, t); \qquad p_{ik} = \dfrac{\partial f_i}{\partial x_k}(\alpha_j, t) \end{array}\right.$$

Soit $\Delta(R)$ le domaine circulaire $|\overrightarrow{PM}| \leqq R$, $\Delta(R) \in D$, R arbitrairement petit.

La méthode de récurrence de fonctions périodiques de période T définie par :

$$\text{(XV)} \qquad \frac{dx_{i,n}}{dt} = \lambda(\Sigma_k p_{ik} x_{k,n} + f_i(\alpha_j, t) + Q_i(x_{k,n-1}, t))$$

donne

$$x_{i,n} = \Sigma_j y_{ji}(\lambda z_j(t) + a_j) \qquad (y_{ji} \text{ fonctions canoniques}).$$

Si $M(x_{i,n-i}) \in \Delta(R)$ on peut affirmer que $M(x_{i,n}) \in \Delta(R)$ et que la récurrence converge vers une solution périodique de (XIV), pourvu que $|\lambda|$ et R soient suffisamment petits à condition toutefois que les a_j tendent vers zéro avec λ et R, on montre que ceci a lieu lorsque les expressions

$$a_{ji} = \frac{\lambda S_j}{1 - S_j} \int_0^T \Sigma_k \frac{H_{jk}(t', \lambda)}{H(t', \lambda)} f_k(t')\, dt'$$

tendent vers zéro avec λ, pour $j \leqq n - p$, c'est-à-dire, pour $S_j = 1 + \alpha_1 \lambda + \ldots$, $\alpha_1 \neq 0$, on obtient les conditions de Haag (1)

$$\text{(XVI)} \qquad \int_0^T f_i(\alpha_k, t)\, dt = 0 \qquad \text{pour} \quad i \geqq p + 1.$$

Pour $j \geqq n - p + 1$ pour $S_j = 1 + \alpha_2 \lambda^2 + \ldots$, $\alpha_1 = 0$, en écrivant que

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^T \Sigma_k \frac{H_{jk}(t', \lambda)}{H(t', \lambda)} f_n(t')\, dt' = 0 \qquad \text{pour} \quad \lambda = 0.$$

Compte tenu de (XIII) on obtient les conditions remplaçant les équations de Haag soit

$$\text{(XVII)} \qquad \int_0^T \Sigma_k f_k(\alpha_j, t)\, dt \int_0^t \frac{\partial f_i}{\partial x_k}(\alpha_j, t')\, dt' = 0 \qquad \text{pour } i \text{ fixe} \qquad (i \leqq p).$$

L'ensemble des conditions (XVI), (XVII) définit le point P de D. La stabilité s'étudie à partir des résultats de A pour $|\lambda|$ petit. Les solutions sont stables pour $\lambda > 0$ si les parties réelles de α_1 et α_2 sont négatives ; si $p = n$ la stabilité ne dépend pas du signe de λ, mais toutes les parties réelles des α_2 doivent être négatives.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) J. Haag, *Bull. Sc. Math.*, 70, 1946.

(*Faculté des Sciences, Dakar.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Extension du théorème de Pinsker.* Note (*) de M. **Hayri Korezlioglu**, présentée par M. Georges Darmois.

Il est connu par les travaux de Pinsker (1) que si $\langle x_n \rangle$ et $\langle y_n \rangle$ sont deux processus gaussiens, discrets, stationnaires et stationnairement corrélés entre

eux, l'information moyenne apportée sur l'un des processus par la connaissance de l'autre vérifie la relation

$$\overline{\mathrm{I}(x, y)} \geq \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} \log \frac{f_x(\lambda) f_y(\lambda)}{f_x(\lambda) f_y(\lambda) - |f_{xy}(\lambda)|^2}\, d\lambda, \tag{1}$$

où $f_x(\lambda)$ et $f_y(\lambda)$ sont respectivement les densités spectrales des processus $\langle x_n \rangle$ et $\langle y_n \rangle$ et $f_{xy}(\lambda)$ est leur densité spectrale mutuelle.

Nous nous proposons d'étendre ces résultats au cas de processus de plus en plus généraux. Dans la présente Note nous traitons des processus gaussiens du second ordre et réguliers au sens de Doob dont les éléments sont représentés par

$$\left\{ \begin{aligned} x_n &= \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n^x(\lambda)\, d\xi(\lambda) \qquad \text{avec} \quad \mathrm{E}\,|d\xi(\lambda)|^2 = \frac{d\lambda}{2\pi}, \\ y_n &= \int_{-\pi}^{+\pi} \gamma_n^y(\lambda)\, d\eta(\lambda) \qquad \text{avec} \quad \mathrm{E}\,|d\eta(\lambda)|^2 = \frac{d\lambda}{2\pi}, \end{aligned} \right. \tag{2}$$

où $\xi(\lambda)$ et $\eta(\lambda)$ sont deux fonctions aléatoires à accroissements non corrélés.

Théorème. — *Étant donnés deux processus gaussiens $\langle x_n \rangle$ et $\langle y_n \rangle$ définis par* (2), *l'information moyenne apportée sur l'un par la connaissance de l'autre vérifie la relation*

$$\overline{\mathrm{I}(x, y)} \geq -\frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} \log(1 - |f_{\xi\eta}(\lambda)|^2)\, d\lambda \qquad \text{où} \quad \frac{1}{2\pi} f_{\xi\eta}(\lambda)\, d\lambda = \mathrm{E}\big(d\xi(\lambda), \overline{d\eta(\lambda)}\big). \tag{3}$$

La démonstration fait appel aux résultats que nous avons énoncés dans une Note précédente ([2]). Nous nous servirons du lemme suivant comme base de calcul de l'entropie moyenne d'un processus gaussien.

Lemme. — *Dans le cas d'un processus gaussien l'entropie conditionnelle de x_n, connaissant le passé du processus est donnée par la formule*

$$\mathrm{H}(x_n / x_{n-1}, x_{n-2}, \ldots) = \frac{1}{2}\log 2\pi e\, |c_{n,n}^x|^2,$$

où $|c_{n,n}^x|^2$ est la variance de l'erreur de prévision sur x_n connaissant x_{n-1}, $x_{n-2}, \ldots$, etc.

L'entropie moyenne du processus $\langle y_n \rangle$ est égale à

$$\begin{aligned} \overline{\mathrm{H}(y)} &= \lim_{N \to \infty} \frac{\mathrm{H}(y_N, \ldots, y_{-N})}{2N+1} \\ &= \frac{1}{2}\log 2\pi e + \lim_{N \to \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{-N}^{+N} \frac{1}{2}\log |c_{n,n}^y|^2 \\ &\leq \frac{1}{2}\log 2\pi e + \lim_{N \to \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{-N}^{+N} \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} \log |\gamma_n^y(\lambda)|^2\, dy. \end{aligned}$$

L'entropie conditionnelle moyenne du processus $\langle y_n \rangle$ connaissant le proces-

sus $\langle x_n \rangle$ est égale à l'entropie moyenne du processus d'erreur $\langle z_n \rangle = \langle y_n - \hat{y}_n \rangle$ où $\hat{y}_n$ est la projection de y_n sur le processus $\langle x_n \rangle$. Donc

$$\begin{aligned}\overline{\mathrm{H}(y/x)} &= \lim_{\mathrm{N}\to\infty} \frac{\mathrm{H}(z_{\mathrm{N}}, \ldots, z_{-\mathrm{N}})}{2\mathrm{N}+1} \\ &\leq \frac{1}{2}\log 2\pi e + \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} \log(1 - |f_{\xi\eta}(\lambda)|^2)\, d\lambda \\ &+ \lim_{\mathrm{N}\to\infty} \frac{1}{2\mathrm{N}+1}\sum_{-\mathrm{N}}^{+\mathrm{N}} \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} \log|\gamma_n^y(\lambda)|^2\, d\lambda.\end{aligned}$$

En reportant $\overline{\mathrm{H}(y)}$ et $\overline{\mathrm{H}(y/x)}$ dans l'expression de l'information moyenne : $\overline{\mathrm{I}(x, y)} = \overline{\mathrm{H}(y)} - \overline{\mathrm{H}(y/x)}$, nous trouvons l'expression (3).

Dans le cas où les processus $\langle x_n \rangle$ et $\langle y_n \rangle$ sont stationnaires, les expressions (2) peuvent s'écrire comme suit

$$(4) \qquad \begin{cases} x_n = \displaystyle\int_{-\pi}^{+\pi} e^{in\lambda}\gamma^x(\lambda)\, d\xi(\lambda), \\ y_n = \displaystyle\int_{-\pi}^{+\pi} e^{in\lambda}\gamma^y(\lambda)\, d\eta(\lambda). \end{cases}$$

En reportant dans la formule (1)

$$f_x(\lambda) = \frac{1}{2\pi}|\gamma^x(\lambda)|^2, \qquad f_y(\lambda) = \frac{1}{2\pi}|\gamma^y(\lambda)|^2 \qquad \text{et} \qquad f_{xy}(\lambda) = \frac{1}{2\pi}\gamma^x(\lambda)\overline{\gamma^y(\lambda)} f_{\xi\eta}(\lambda)$$

qui se déduisent des expressions (4), nous voyons que la formule (1) se réduit à la formule (3).

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) PINSKER, *Doklady*, *Ann. U. R. S. S.*, **98**, p. 213-216.

(2) KOREZLIOGLU, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 356.

MAGNÉTO-AÉRODYNAMIQUE. — *Sur certains écoulements quasi rectilignes d'un fluide doué de conductivité électrique finie.* Note (*) de Mlle **JACQUELINE NAZE**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie l'écoulement en présence d'un champ magnétique d'un fluide compressible doué de conductivité électrique finie dans une tuyère de section lentement variable. Les écoulements transoniques décélérés sont instables; la stabilité des autres écoulements est comparée à celle des cas extrêmes (conductivité nulle ou infinie).

Différents cas d'écoulements unidimensionnels d'un fluide compressible électriquement conducteur ont été étudiés sous des hypothèses simplificatrices diverses : dans (1), pour une tuyère de section constante les fluctuations des champs dues au mouvement du fluide sont négligées; dans (2) la section est

variable et le fluide parfaitement conducteur. Dans ([1]), en première approximation on peut ne pas écrire les équations de Maxwell, dans ([2]) on les écrit sous forme unidimensionnelle.

A l'approximation quasi unidimensionnelle on a, en négligeant les effets de viscosité et de conduction de chaleur

$$(1)\quad \begin{cases} \rho\left(\dfrac{\partial u}{\partial t}+u\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)+\dfrac{\partial p}{\partial x}-\sigma H(E-uH)=0, \\ Q\dfrac{\partial \rho}{\partial t}+\dfrac{\partial}{\partial x}(Q\rho u) = 0, \\ \dfrac{\partial S}{\partial t}+u\dfrac{\partial S}{\partial x}-(\gamma-1)\sigma\rho^{-\gamma}(E-uH)^2 = 0 \end{cases}$$

où $S=p\rho^{-\gamma}$, $\gamma=c_p/c_v$; σ est la conductivité électrique, constante, p la pression u la vitesse, ρ la masse spécifique, $Q(x)$ la section de la tuyère, d'axe Ox, E, H les champs électrique et magnétique, J le courant électrique

$$(2)\quad J=\sigma(E-uH).$$

Au lieu d'appliquer les équations de Maxwell sous forme unidimensionnelle, on peut écrire les lois de Faraday et d'Ampère dont elles se déduisent, dans une géométrie adaptée au cas présent, en remplaçant les valeurs locales par les moyennes

$$\int_{C}\vec{E}\,\vec{dl}+\iint_{S}\vec{n}\,\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}\,ds=0, \qquad \int_{C}\vec{H}\,\vec{dl}-\iint_{S}\vec{n}.\vec{J}\,ds=0$$

C est un contour fermé quelconque, S une surface s'appuyant sur C, de de normale $\vec{n}$. On prend successivement pour C le contour d'une section droite et le contour de la section d'une tranche du tube par un plan contenant l'axe. On en déduit

$$(3)\quad Q^{\frac{1}{2}}\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\left(EQ^{\frac{1}{2}}\right)=0. \qquad Q^{\frac{1}{2}}J+\frac{\partial}{\partial x}\left(HQ^{\frac{1}{2}}\right)=0.$$

Lorsque Q est constant, on retrouve la forme unidimensionnelle.

Les équations (1), (2), (3) déterminent les inconnues u, ρ, S, E, H, J. Dans le cas stationnaire, trois intégrales premières apparaissent

$$(4)\quad Q\rho u=k=\text{Cte}, \qquad EQ^{\frac{1}{2}}=\eta=\text{Cte}, \qquad u^2+\frac{2\gamma}{\gamma-1}p\rho^{-1}+2HE\rho^{-1}u^{-1}=\text{Cte}$$

et en introduisant des variables non dimensionnelles

$$(5)_1\quad \xi'\xi^{-1}(\xi^2-\gamma\alpha T)=\gamma\alpha TQ^{-1}Q'-\beta^2(1-\xi z)(\gamma-1-\gamma\xi z),$$

$$(5)_2\quad z'+1-\xi z=0,$$

$$(5)_3\quad \gamma\alpha(T-1)+\frac{\gamma-1}{2}(\xi^2-1)+(\gamma-1)\beta^2(z-1)=0,$$

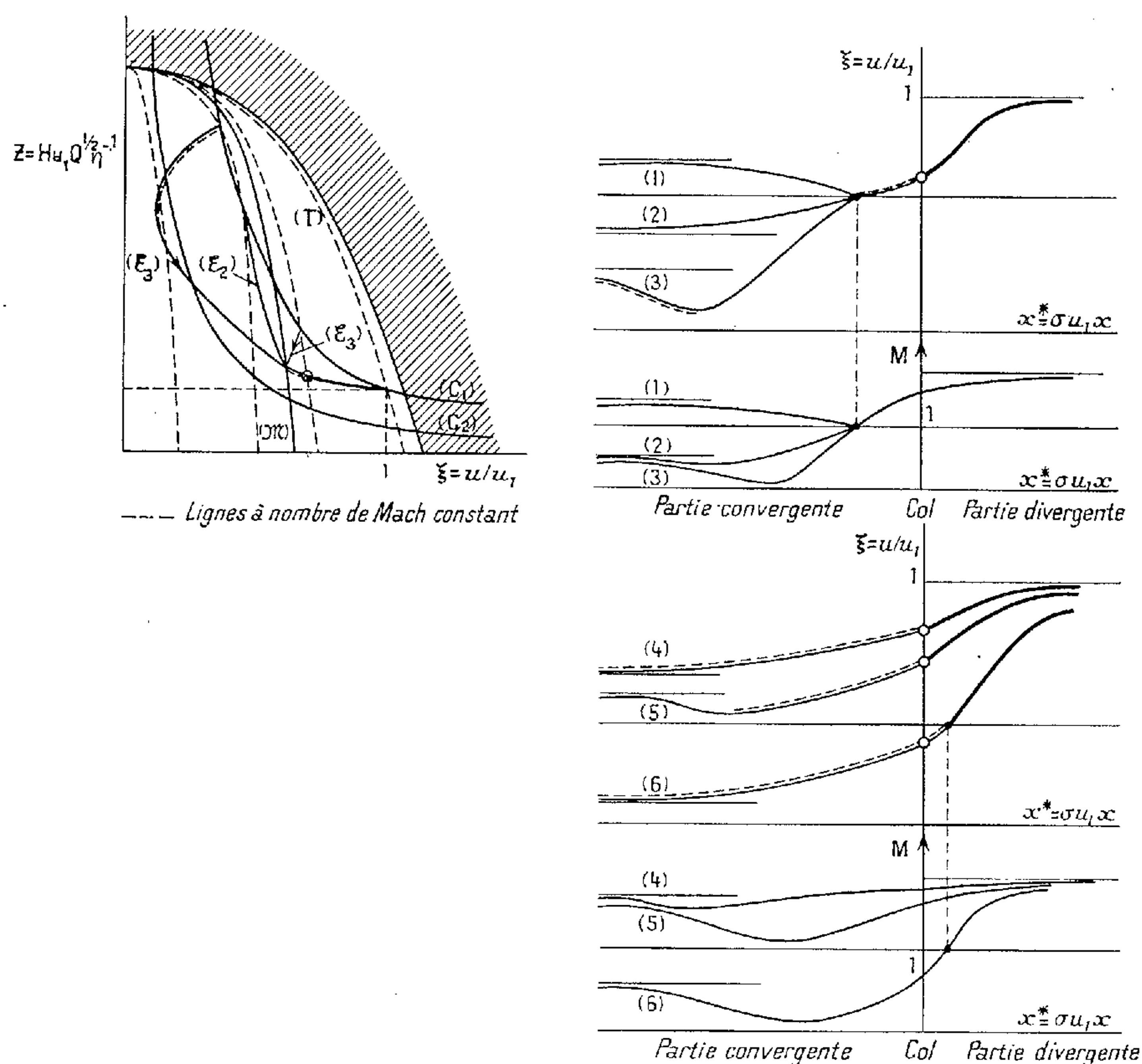
$$\xi=uu_1^{-1}, \qquad z=HQ^{\frac{1}{2}}u_1\eta^{-1}, \qquad T=p(\rho\alpha u_1^2)^{-1}, \qquad x^{*}=\sigma u_1 x.$$

$$\alpha=p_1(\rho_1 u_1^2)^{-1}, \qquad \beta=\eta(ku_1^3)^{-\frac{1}{2}}, \qquad M=ua^{-1}=\xi(\gamma\alpha T)^{-\frac{1}{2}}, \qquad R=c_p-c_v.$$

Pour qu'un écoulement soit continu il est nécessaire, par $(5)_3$, $(5)_2$ que $1 - \xi z \to 0$ pour $|x| \to \infty$. L'indice 1 se rapporte à l'état limite pour $x \to +\infty$, par conséquent tel que $E_1 = u_1 H_1$. Un écoulement $\xi(x)$, $z(x)$, $T(\xi, z)$ est représenté par un arc de courbe $(\mathcal{E})$ du plan (ξ, z). Pour discuter on introduit les courbes

$$(T)\,T(\xi, z) = 0, \qquad (\mathcal{M})\,\xi^2 - \gamma\alpha T = 0, \qquad (C_1)\,\xi z - 1 = 0, \qquad (C_2)\,\gamma\xi z - (\gamma - 1) = 0.$$

Les paraboles du faisceau (T), $(\mathcal{M})$ sont les lignes M = Cte; (T), $(\mathcal{M})$, Oz, correspondent à $M = \infty$, $M = 1$, $M = 0$. La présence de deux paramètres α, β



et de la fonction non explicitée $Q(x)$ permet un grand nombre de cas, accélérés ou décélérés, transoniques ou non. Le fait marquant consiste en l'apparition de points soniques ailleurs qu'au col. On a figuré les écoulements accélérés dans la partie divergente, et les schémas du plan (ξ, z) pour les trois premiers cas. Lorsque les composantes hydrodynamique et électromagnétique de l'accélération $(5)_1$ sont de même signe, la courbe est indiquée en trait gras.

Stabilité. — Le saut d'accélération sur l'onde progressive ou régressive

($\varepsilon = \pm 1$) dû à une discontinuité du second ordre a pour expression

$$[Du]_\varepsilon = \frac{1}{2} K_\varepsilon \left[z_0 - \varepsilon \int_0^t \frac{\gamma+1}{4a} K_\varepsilon \, dt \right]^{-1}, \qquad K_\varepsilon = \exp\left(\int_0^t G_\varepsilon \, dt \right),$$

$$G_\varepsilon = -\frac{\sigma H^2}{2\rho} - \frac{Q'}{Q} \frac{(3u-2a)[(\gamma-1)u^2+2a^2]}{4(u^2-a^2)} - \varepsilon\sigma \frac{H}{4\rho a} \frac{E-uH}{u^2-a^2} C_\varepsilon + \frac{\sigma}{4\rho a^2 u} \frac{(E-uH)^2}{u^2-a^2} F_\varepsilon,$$

$$C_\varepsilon = 2(2\gamma-1)u^2 + 3\varepsilon(\gamma+1)au - (5\gamma-1)a^2,$$

$$F_\varepsilon = (\gamma-1)[\gamma u^3 - \varepsilon\gamma a u^2 + (2\gamma+3)a^2 u - \varepsilon a^3]$$

Pour σ fini non nul, G_ε est équivalent à $-\sigma H^2/2\rho$ lorsque $t \to \infty$ et le saut d'accélération tend vers zéro, quel que soit le profil du tube. En particulier si $Q' \equiv 0$, on retrouve les résultats de ([3]).

Si $\sigma = 0$, c'est le terme en Q'/Q qui conditionne le comportement de G_ε; la stabilité ne peut être assurée que moyennant conditions sur $Q(x)$, ([4]). Lorsque $\sigma = \infty$, le système (1)-(2)-(3) change de nature, la vitesse locale du son a_∞ est modifiée; $a_\infty^2 = \gamma p \rho^{-1} + H^2 \rho^{-1}$; l'étude directe ([2]) montre encore que la stabilité dépend du profil du tube.

La discussion du cas transonique est la même dans tous les cas.

En conclusion, l'écoulement transonique décéléré est instable quel que soit σ, fini ou non. Tous les autres types d'écoulement sont stables, sans restriction quand σ est fini non nul, moyennant conditions relativement au profil de la tuyère lorsque σ est nul ou infini.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

([1]) E. L. Resler et W. R. Sears, *Z. angew. Math. Phys.*, 9 *b*, 1958, p. 509-518.

([2]) J. Naze, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3316.

([3]) J. Naze, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 362.

([4]) R. E. Meyer, *Quart. J. Mech. and Appl. Math.*, 5, Pt 3, 1952.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie conforme dans* C_6 *de la particule de spin maximum* 2. Note (*) de M. **Andrei Popovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les équations riemanniennes (M) de la particule de spin maximum 2 résultent des équations (A) (lagrangien conforme $\mathfrak{L} \equiv \mu^{n/2}\sqrt{\gamma}$). Les termes linéaires de (M) donnent les équations classiques de L. de Broglie, M. A. Tonnelat, G. Petiau ([1]). (M) donnent (Z) et (W) ($W^a{}_{bcd}$, tenseur de Weyl). Théorème de Fierz et covariance conforme dans C_4 sont équivalentes.

On connaît la *covariance conforme* des équations *maxwelliennes, mésiques* (B. Hoffmann, I. Lubanski, L. Rosenfeld) et *spinorielles* (H. Mandel, K. Nikolski, J. Schouten), étant donnée la forme riemannienne des équations de Dirac (V. Fok, E. Schrödinger). *La covariance générale implique alors aussi une théorie conforme de la gravitation* ([2]), ([3]).

1° Soient γ_{ab} la métrique d'une C_n *conforme riemannienne*, $\gamma \equiv \|\gamma_{ab}\|$, $G^a{}_{bc} \equiv \overline{G}^a{}_{bc}$ une *connexion affine invariante* pour les transformations conformes $\overline{\gamma}_{ab} \equiv \alpha\gamma_{ab}$ (α variable), $[\ \ ]$ la dérivée covariante ($a, b, c, = 1, \ldots, n$). Les indices soulignés étant élevés par $\gamma^{\underline{a}\,\underline{b}}$, soient $\mu^{\underline{a}}{}_{bcd}$, μ_{ab}, $\mu \equiv \gamma^{\underline{a}\,\underline{b}}\mu_{ab}$ les courbures, $\sigma_{ab} \equiv \mu^{n/2-1}(\mu_{ab} - \mu\gamma_{ab}/n)$ ($\sigma^{\underline{c}}_{c} \equiv 0$), $\mu_a \equiv -\partial ln\,\mu/\partial x^a$. Les variations $\delta\mathfrak{L}$, $\delta'\mathfrak{L}$ du *lagrangien conforme* $\mathfrak{L} \equiv \mu^{n/2}\sqrt{\gamma}(\overline{\mathfrak{L}} \equiv \mathfrak{L})$ donnent $\sigma_{ab} = 0$, $[\gamma_{ab}]_c - \mu_c\gamma_{ab} = 0$ ou $[G_{ab}]_c = 0$, $G_{ab} \equiv \tilde{\gamma}_{ab} \equiv C^2\mu\gamma_{ab} \equiv \psi\gamma_{ab}$ étant la métrique d'une V_n riemannienne de type Vrànceanu ([4]), invariante pour les transformations conformes : $\overline{G}_{ab} \equiv G_{ab}(C^2 = \text{Cte}$; $G \equiv \|G_{ab}\|)$. $G^a{}_{bc} \equiv \Gamma^{\underline{a}}{}_{bc} - T^a{}_{bc}$ est la connexion conforme de Weyl pour γ_{ab} et $\psi \equiv C^2\mu$, $\Gamma^{\underline{a}}_{\underline{b}\underline{c}}$ les symboles de Christoffel pour γ_{ab}, $[\ \ ]$, la dérivée covariante correspondante. Dans V_n on a $\tilde{\psi} = 1$. Les indices non soulignés étant élevés par G^{ab}, en notant $M^a{}_{bcd} \equiv \mu^{\underline{a}}{}_{bcd}$, $M_{ab} \equiv M^c{}_{acb}$, $M \equiv G^{ab}M_{ab}$, on a $M_{abcd} \equiv \psi\mu_{abcd}$, $M_{ab} \equiv \mu_{ab}$, $M \equiv \mu/\psi$. Soient dans V_n, $S_{ab} \equiv M^{n/2-1}(M_{ab} - MG_{ab}/n)$, $(S^c_c \equiv 0)$, $H_{ab} \equiv M_{ab} - MG_{ab}/2$; on a dans $V_n(C_n)$:

$$(\mathrm{A}) \quad \begin{cases} (a) \quad S_{ab} = 0 \quad (\sigma_{ab} = 0), & (b) \quad [M_{ab}]_c = 0 \quad ([\mu_{ab}]_c = 0), \\ (c) \quad [S_a{}^b]_b = 0 \quad ([\sigma_a{}^{\underline{b}}]_{,b} = 0) & \text{ou} \quad M = \dfrac{1}{C^2} = \text{Cte}. \end{cases}$$

(V_n *einsteinienne*). (Ab) résultent de (Aa, c) et de $[G_{ab}]_c = 0$, (Ac) (*équations de conservation*) de (Aa) et de $[H_a{}^b]_b \equiv 0$. G_{ab} donnée, (Ac) et $\mu \equiv M\psi$ donnent (pour $\mu \neq 0$) $\psi = C^2\mu$, $\gamma_{ab} = G_{ab}/C^2\mu$. Soit pour un lagrangien $\mathfrak{L}$ *quelconque*, $\mathfrak{L} \equiv \overline{\mathfrak{L}}$, $\partial\mathfrak{L}/\partial\gamma_{ab} \equiv \sigma^{\underline{a}\,\underline{b}}\sqrt{\gamma}(\equiv S^{ab}\sqrt{G}\psi)$. Dans C_n, les identités $\overline{\partial\mathfrak{L}} \equiv \partial\mathfrak{L}$ (covariance conforme de $\partial\mathfrak{L}$) et $S^c_c \equiv 0(\sigma^{\underline{c}}_c \equiv 0)$ sont *équivalentes* (Weyl) (cas particulier, pour $n = 4$, les identités $\overline{\partial\mathfrak{L}} = \partial\mathfrak{L}$ et $\mathfrak{F}^i_i \equiv 0$, $\mathfrak{F}^{ik}$ tenseur de Fierz).

2° Posons $N_{abc} \equiv [M_{ca}]_b - [M_{cb}]_a$. $|\ \ |$ signifiant la permutation cyclique, on a dans V_n

$$(\mathrm{M}) \quad (\mathrm{I}) \quad M^a{}_{|bcd|} \equiv 0, \qquad (\mathrm{II}) \quad [M^a{}_{b|cd}]_{e|} \equiv 0, \quad (\mathrm{III}) \quad [M_{abc}{}^d]_d = 0 \quad \text{ou} \quad N_{abc} = 0$$

($M_{\mathrm{I,II}}$ identités), (M_{III}) (*conditions d'intégrabilité* : $M_{e|a}M_{bc|d}{}^c = 0$) résulte de (Ab). *Les termes linéaires dans* (M) *donnent (pour* $n = 6$*) dans* E_4 *pseudo-euclidienne, les équations classiques de la particule de spin maximum* 2 ([1]). Indépendamment de (A), (M_{III}) donne $[M_a{}^b]_b = 0$, $M = 1/C^2 = \text{Cte}$, $\gamma_{ab} = G_{ab}/C^2\mu$. Soit $W^a{}_{bcd} \equiv M^a{}_{bcd} - D^a{}_{bcd}/(n-2) + G^a{}_{bcd}/(n-1)(n-2)$ le *tenseur conforme de Weyl*, indépendant de ψ, (traces $W_{ab} \equiv W \equiv 0$). (M) donnent les systèmes similaires (Z) pour *tous les tenseurs*

$$Z^a{}_{bcd} \equiv \alpha M^a{}_{bcd} + \beta D^a{}_{bcd} + (\gamma M + \delta)G^a{}_{bcd},$$

de traces Z_{ab}, Z(α, β, γ, δ, constantes arbitraires) (Z_{I}, identités). De même, (M) résulte de (Z), excepté le système (W) vérifié par $\alpha W^a{}_{bcd} + \delta G^a{}_{bcd}$ ($W_{\mathrm{II,III}}$ équivalentes) : (W) [conséquence de (M)] ne donne (M) que

pour $M = \text{Cte}$; *parmi les systèmes* (Z), (W) *est donc le plus général.* Les équations de deuxième ordre seront $Z_{ab} = 0 (Z = 0)$, donc $(A_a)(H_{ab} = 0$ ou $M_{ab} = 0$ pour $M = 0)$.

3° Pour $n = 6$, $G_{ab} \equiv \psi\gamma_{ab}$ et γ_{ab} de signature $+ + + - + -$ (coordonnées-durée *cosmiques* $x^\alpha \equiv X^\alpha$, $x^4 \equiv iX^4$ et *propres* $x^6 \equiv iX^6$, $x^5 \equiv X^5$) (X^a réels, $i^2 = -1$), soient $ds^A \equiv l^A_a \, dx^a$, $d\sigma^{\underline{A}} \equiv \lambda^{\underline{A}}_a \, dx^a$ les congruences de V_6, $C_6(a, b, c, A = 1 \ldots 6$; $i, k, l, I = 1, \ldots, 4$; $\lambda, \mu = 5, 6$; $\alpha = 1, 2, 3)$. $h_{ik} \equiv \psi g_{ik}$, g_{ik} étant les métriques des *sous-espaces* V_4, $C_4\left(l^I_\lambda \equiv \lambda^{\underline{I}}_\lambda \equiv 0\right)$, $\left|\begin{matrix} i \\ kl \end{matrix}\right|^\circ$ et γ'^i_{kl} leurs symboles de *Christoffel*, ( ) et ( ), les dérivées covariantes, $\mathring{x}^i_{klm}$, x_{ik}, x et ξ'^i_{klm}, ξ_{ik}, ξ les courbures, ° et ′ symbolisant les indices élevés par $\mathring{h}^{ik} \equiv h^{ik} \equiv G^{ik}$, et $g'^{ik} \equiv g^{\underline{ik}} \equiv \gamma^{\underline{ik}}$. Pour $\partial x^a / \partial \bar{x}^\lambda \equiv \delta^a_\lambda$, les tenseurs $T^{\ldots ik \ldots}_{\ldots \lambda\mu \ldots}$ de $V_6(C_6)$ sont aussi des tenseurs dans $V_4(C_4)$. Notant $\mu^{\underline{ik}} g_{ik} \equiv \mu'$, $M^{ik} h_{ik} \equiv \mathring{M}$, dans C_4 (A) ont la forme

$$(\mathrm{A}') \quad (a) \quad \sigma^{\underline{ik}} = \sigma^{\underline{i}}{}_\lambda = \sigma_{\lambda\mu} = 0, \qquad (b) \quad \mu' = \frac{2\mu}{3} \quad \left(\mathring{M} = \frac{2M}{3}\right), \qquad (c) \quad [\sigma^{\underline{ia}}]_{,a} \equiv [\sigma_\lambda{}^{\underline{a}}]_{,a} = 0,$$

(A) ou (A′), (M), (Z), (W) présentent la *covariance conforme* dans $C_n(C_6, C_4)$.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) L. de Broglie, *Théorie générale des particules à spin*, Paris, 2e éd., 1954; M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 187 et 263; G. Pétiau, *Disqu. Math. Phys.*, Bucarest, 6, nos 1-4, 1948, p. 235.

(2) E. Reichenbächer, *Z. Phys.*, 45, 1927, p. 663; R. Ingraham, *Proc. Acad. U. S. A.*, 38, 1952, p. 921; K. Yano, *Proc. Math. Phys. Soc. Japan*, XIX, 10, 1937, p. 867; 11, 1937, p. 945.

(3) A. Popovici, *Bul. Mat. Phys. Acad. R. P. R.*, 6, no 1, 1954, p. 65; *D. A. N. S. S. S. R.*, 111, no 1, 1956, p. 74; *J. E. T. F.*, 32, no 4, 1957, p. 781.

(4) Gh. Vránceanu, *Disqu. Math. Phys.*, Bucarest, 1, 1940, p. 63.

(*Chaire de Relativité, Faculté des Sciences mathématiques et physiques, Bucarest.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Vecteur d'état approché du nucléon habillé dans l'approximation du couplage intermédiaire.* Note (*) de M. **Jacques Mandelbrojt**, présentée par M. Louis de Broglie.

On remplace l'équation aux vecteurs propres de l'approximation de couplage intermédiaire de Tomonaga par une condition nécessaire et suffisante pour que cette approximation donne exactement l'état fondamental du nucléon considéré comme source fixe. On obtient ainsi un système d'équations qu'on résout.

L'hamiltonien de la source fixe des mésons pseudoscalaires ayant un couplage pseudoscalaire avec le nucléon s'écrit (1)

$$H = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \omega_k \, a^*_{i\alpha}(k) \, a_{i\alpha}(k) \, \overrightarrow{dk} - \frac{1}{(2\pi)^3} \int R(k) \, \sigma_i \tau_\alpha \left(a^*_{i\alpha}(k) + a_{i\alpha}(k)\right) \overrightarrow{dk},$$

$a^*_{i\alpha}(k)$ et $a_{i\alpha}(k)$ étant les opérateurs de création et d'annihilation d'un méson de quantité de mouvement $\vec{k}$ et d'indices de spin et de spin isotopique i et α, $R(k)$ la fonction de source du nucléon dans l'espace des impulsions. Le vecteur d'état approché par la méthode de couplage intermédiaire ([2]), ([4]) du nucléon habillé étant désigné par ψ_T, la quantité $\langle \psi^*_T H^2 \psi_T \rangle - \langle \psi^*_T H \psi_T \rangle^2$, qui représente le rapport de la norme de la composante de $H\psi_T$ orthogonale à ψ_T à celle de $H\psi_T$, n'est nulle que si ψ_T est vecteur propre de H. Un calcul analogue à celui d'une Note précédente ([3]) permet d'écrire :

$$(1)\qquad \begin{aligned}&\langle \psi^*_T H^2 \psi_T \rangle - \langle \psi^*_T H \psi_T \rangle^2\\ &= \left(N - \frac{M^2}{9}\right)\left\{\frac{1}{(2\pi)^3}\int \omega_k^2 \Phi^2(k)\, \overrightarrow{dk} - \omega_0^2\right\}\\ &+ \left\{\frac{1}{(2\pi)^3}\int \left(\frac{M}{3}\omega_k \Phi(k) - 3g R(k)\right)^2 \overrightarrow{dk} - \left(\frac{M}{3}\omega_0 - 3g_0\right)^2\right\},\end{aligned}$$

où

$$\Phi(k) = \frac{Mg R(k)}{N(\omega_k - \lambda)}, \qquad a_{i\alpha} = \frac{1}{(2\pi)^3}\int a_{i\alpha}(k)\,\Phi(k)\,\overrightarrow{dk}, \qquad \omega_0 = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \omega_k \Phi^2(k)\,\overrightarrow{dk},$$

$$g_0 = \frac{g}{(2\pi)^3}\int R(k)\,\Phi(k)\,\overrightarrow{dk}, \qquad N = \langle \psi^*_T a^*_{i\alpha} a_{i\alpha} \psi_T \rangle, \qquad M = \langle \psi^*_T \sigma_i \tau_\alpha a_{i\alpha} \psi_T \rangle.$$

Nous aurons aussi à utiliser

$$H_T = \omega_0 a^*_{i\alpha} a_{i\alpha} - g_0 \sigma_i \tau_\alpha (a^*_{i\alpha} + a_{i\alpha}), \qquad H_T \psi_T = E\psi_T.$$

Comme nous le verrons, le second membre de (1) est la somme de deux termes non négatifs. Une condition nécessaire et suffisante pour que l'approximation de couplage intermédiaire donne exactement l'état fondamental du nucléon habillé est donc que chacun de ces termes soit nul. D'après l'interprétation de Weinstein ([4]) de l'expression (1) une condition pour que l'approximation de Tomonaga soit une bonne approximation est que cette différence qui évalue $(\Delta E)^2 = (\langle \psi^*_T H \psi_T \rangle - E)^2$, soit faible devant E^2.

Étude du deuxième membre de l'égalité (1) : $N \geqq M^2/9$ car d'après l'inégalité de Schwarz

$$\langle \psi^*_T \sigma_i \tau_\alpha a_{i\alpha} \psi_T \rangle^2 \leqq \langle \psi^*_T \sigma_i \tau_\alpha \sigma_i \tau_\alpha \psi_T \rangle \langle \psi^*_T a^*_{i\alpha} a_{i\alpha} \psi_T \rangle.$$

On a également d'après l'inégalité de Schwarz

$$\left[\frac{1}{(2\pi)^3}\right]\int \omega_k^2 \Phi^2(k)\, \vec{dk} - \omega_0^2 > 0$$

et

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\int \left(\frac{M}{3}\omega_k \Phi(k) - 3g R(k)\right)^2 \vec{dk} - \left(\frac{M}{3}\omega_0 - 3g_0\right)^2 \geqq 0.$$

Lorsque la première inégalité $N \geqq M^2/9$ devient une égalité, il en est de même

de la dernière car $\Phi(k)$ prend la forme $\Phi(k) = 9gR(k)/M(\omega_k - \lambda)$ donc

$$\frac{M}{3}\omega_k\Phi(k) - 3gR(k) = \frac{M}{3}\lambda\Phi(k)$$

et

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\int\left[\frac{M}{3}\omega_k\Phi(k) - 3gR(k)\right]^2 d\vec{k} = \left[\frac{M}{3}\omega_0 - 3g_0\right]^2.$$

Une condition nécessaire et suffisante pour que l'approximation de Tomonaga soit exacte est donc que $N = M^2/9$.

Étude de la condition $N = M^2/9$. — La condition pour que ceci ait lieu est

$$(2)\qquad a_{i\alpha}\psi_T = \beta\sigma_i\tau_\alpha\psi_T \qquad (\beta \text{ étant une constante}).$$

Nous savons donc *a priori* que dans les cas limites $g + (1/g) \to \infty$ (où l'approximation de Tomonaga devient exacte pour l'état fondamental), le vecteur d'état fondamental ψ_T satisfaisant à

$$(3)\qquad H_T\psi_T = E\psi_T$$

est solution du système (2). Inversement il est aisé de voir que toute solution ψ de (2) avec $\beta = g_0/\omega_0$ est solution de (3). L'équation (2) remplacera pour nous l'équation de Tomonaga (3).

Étude, résolution et discussion du système $a_{i\alpha}\psi = (g_0/\omega_0)\sigma_i\tau_\alpha\psi$. — On déduit de ce système les deux équations

$$(2')\qquad a^*_{i\alpha}a_{i\alpha}\psi = \frac{g_0}{\omega_0}\sigma_i\tau_\alpha a^*_{i\alpha}\psi,$$

$$(2'')\qquad \sigma_i\tau_\alpha a_{i\alpha}\psi = 9\frac{g_0}{\omega_0}\psi.$$

Il est clair qu'un vecteur d'état ψ satisfaisant à ces deux équations sera encore vecteur propre de H_T ainsi que de H. La première équation se résout aisément si l'on cherche une solution de spin et de spin isotopique $1/2$ sous la forme

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha_n}{n!}(\sigma_i\tau_\alpha a^*_{i\alpha})^n|\psi_0\rangle,$$

$|\psi_0\rangle$ représentant le nucléon nu. On trouve

$$(4)\qquad |\psi\rangle = A\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\left(\frac{g_0}{\omega_0}\right)^n}{n!}(\sigma_i\tau_\alpha a^*_{i\alpha})^n|\psi_0\rangle \qquad (A \text{ constante de normalisation}).$$

M. Lévy avait déjà indiqué cette expression ([3]) comme susceptible de donner une assez bonne approximation du vecteur d'état ψ_T. Examinons si l'équation (2″) est satisfaite. L'application de l'opérateur $\sigma_i\tau_\alpha a_{i\alpha}$ à ψ

donne $\sigma_i \tau_\alpha a_{i\alpha} \psi = (g_0/\omega_0)(\psi + 8\psi')$, où

$$|\psi'\rangle = A \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{g_0}{\omega_0}\right)^{2n}}{(2n+1)!} (\sigma_i \tau_\alpha a^*_{i\alpha})^{2n} |\psi_0\rangle.$$

Cas limite $g + (1/g) \to \infty$. — Pour $g \to 0$, à l'approximation à un méson, ($2''$) est satisfait; ainsi ψ est vecteur propre de H_T et de H, la valeur propre est $E = -9g_0^2/\omega_0$. Pour $g \to \infty$, $\langle \psi' | \psi' \rangle \to 0$ (à cause du facteur A), donc $\sigma_i \tau_\alpha a_{i\alpha} \psi \simeq g_0/\omega_0 \psi$. Ceci entraîne que ψ est vecteur propre de H_T avec la valeur propre $E = -g_0^2/\omega_0$; l'étude de l'égalité (1) montre que ΔE est d'ordre g donc ψ devient vecteur propre également de H. Pour g quelconque, l'inégalité de Weinstein appliquée à l'hamiltonien H_T et à la fonction $|\psi\rangle$ donne

$$\langle \psi^* H_T^2 \psi \rangle - \langle \psi^* H_T \psi \rangle^2 = 64 (g_0^4/\omega_0^2) [\langle \psi'^* \psi' \rangle - \langle \psi^* \psi' \rangle^2].$$

On retrouve sur cette expression les résultats pour les cas limites $g + (1/g) \to \infty$ et l'on voit quelle est l'erreur commise sur l'énergie fondamentale de H_T (pour une valeur quelconque de g) lorsqu'on l'approche par

$$\langle \psi^* H_T \psi \rangle = -g_0 \left[\left(\frac{g_0}{\omega_0}\right) + 8 \left(\frac{g_0}{\omega_0}\right) \langle \psi^* \psi' \rangle \right].$$

Remarquons enfin que, d'après ($2'$), $\lambda = (\omega_0 N - g_0 M)/N = 0$ pour toute valeur de g (6). Pour $\psi_{T_1 \ldots T_n}$ (7), l'analogue de (1) donne, en remplacement de (2) $\omega_k a_{i\alpha}(k) \psi_{T_1 \ldots T_n} = g R(k) \sigma_i \tau_\alpha \psi_{T_1 \ldots T_n}$, qui devient satisfaite quand $\psi_{T_1 \ldots T_n} \to \psi$.

(*) Séance du 19 janvier 1959.
(1) M. H. FRIEDMAN, T. D. LEE et R. CHRISTIAN, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 1494.
(2) S. TOMONAGA, *Prog. Theor. Phys.*, 2, 1947, p. 6.
(3) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 915.
(4) D. M. WEINSTEIN, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **20**, 1934, p. 529.
(5) M. LÉVY, *Nuovo Cimento*, **10**, n° 8, 1958, p. 92.
(6) *Voir* à ce sujet R. STROFFOLINI, *Phys. Rev.*, **104**, 1956, p. 1146.
(7) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 808.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un formalisme spinoriel réel dans la théorie de l'électron*. Note de M. **PARVIZ MERAT**, présentée par M. Louis de Broglie.

On remplace les quatre composantes complexes du spineur de Dirac par huit composantes réelles. On introduit deux nouveaux quadrivecteurs potentiels à côté du quadrivecteur électromagnétique de l'électron sans modifier les formules de Møller et de Bhabha.

On introduit les matrices réelles Λ_r ayant huit lignes et huit colonnes satisfaisant aux relations suivantes :

$$(1) \qquad (\Lambda_r \Lambda_s + \Lambda_s \Lambda_r) = -2\delta_{rs} \qquad (r = 0, 1, \ldots, 6),$$

où δ_{rs} est le symbole de Kroneker. Il est possible de démontrer qu'il n'y a que sept matrices Λ_r linéairement indépendantes [1].

A l'aide de ces matrices nous écrivons le lagrangien

$$\mathcal{L}_e = \tilde{\psi}(\Lambda_0\Lambda_4\partial_0 + \Lambda_5\Lambda_i\partial_i + \Lambda_5\Lambda_0\Lambda_4\mu)\psi, \tag{2}$$

où

$$\partial_0 = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \partial_i = \frac{\partial}{\partial x_i}, \qquad \mu = \frac{mc}{\hbar},$$

ψ est un spineur réel à huit composantes et $\tilde{\psi}$ son transposé. On démontre facilement que ce lagrangien est équivalent à celui de la théorie de Dirac. Il suit que l'équation

$$(\Lambda_0\Lambda_4\partial_0 + \Lambda_5\Lambda_i\partial_i + \Lambda_5\Lambda_0\Lambda_4\mu)\psi = 0 \tag{3}$$

qui s'obtient par la variation du lagrangien $\mathcal{L}_e$ est équivalente à celle de Dirac.

2. Dans cette représentation à spineur réel de la théorie de l'électron

$$\psi \to e^{\sum_{i,j}\Lambda_i\Lambda_j\theta_{ij}}\psi \qquad \text{et} \qquad \psi \to e^{\sum_i \Lambda_0\Lambda_4\Lambda_5\Lambda_i\theta_i}\psi \tag{4}$$

représentent respectivement les rotations et les transformations de Lorentz.

Les transformations

$$\psi \to \pm\Lambda_5\psi \qquad \text{ou} \qquad \psi \to \pm\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3\psi \tag{5}$$

représentent des retournements du temps et les transformations

$$\psi \to \pm\Lambda_0\psi \qquad \text{ou} \qquad \psi \to \pm\Lambda_4\psi \tag{6}$$

représentent des retournements d'espace.

On constate que les transformations (6) de retournement d'espace correspondent aussi à la conjugaison complexe de la théorie de Dirac. Il suit que dans notre formalisme la conjugaison complexe et le retournement d'espace forment une transformation irréductible.

La transformation de jauge se fait par

$$\psi \to e^{\Sigma_{\text{III}}\theta_{\text{III}}}\psi, \qquad \Sigma_{\text{III}} = \Lambda_0\Lambda_4 \tag{7}$$

et l'on vérifie facilement que le lagrangien (2) est aussi invariant par rapport aux transformations

$$\psi \to e^{\Sigma_{\text{I}}\theta_{\text{I}}}\psi, \qquad \Sigma_{\text{I}} = \Lambda_4\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3 \tag{8}$$

et

$$\psi \to e^{\Sigma_{\text{II}}\theta_{\text{II}}}\psi \qquad \Sigma_{\text{II}} = \Lambda_3\Lambda_2\Lambda_1\Lambda_0. \tag{9}$$

Nous avons

$$\left\{\begin{array}{lll} \Sigma_{\text{III}}^2 = -I, & \Sigma_{\text{I}}^2 = \Sigma_{\text{II}}^2 = I, & \\ \Sigma_{\text{III}}\Sigma_{\text{I}} = -\Sigma_{\text{II}}, & \Sigma_{\text{II}}\Sigma_{\text{III}} = -\Sigma_{\text{I}}, & \Sigma_{\text{I}}\Sigma_{\text{II}} = \Sigma_{\text{III}}. \end{array}\right. \tag{10}$$

3. De l'invariance par rapport aux transformations (8) et (9) et du théorème de Noether [2] il suit qu'à côté du courant de Dirac

$$j_{\mathrm{III}\,0} = \tilde{\psi}\psi, \qquad j_{\mathrm{III}\,i} = \tilde{\psi}\Lambda_0\Lambda_4\Lambda_5\Lambda_i\psi \tag{11}$$

il existe deux autres courants conservatifs :

$$j_{\mathrm{II}\,0} = \tilde{\psi}\Lambda_0\Lambda_4\Sigma_{\mathrm{II}}\psi, \qquad j_{\mathrm{II}\,i} = \tilde{\psi}\Lambda_5\Lambda_i\Sigma_{\mathrm{II}}\psi \tag{12}$$

et

$$j_{\mathrm{I}\,0} = \tilde{\psi}\Lambda_0\Lambda_4\Sigma_{\mathrm{I}}\psi; \qquad i_{\mathrm{I}\,i} = \tilde{\psi}\Lambda_5\Lambda_i\Sigma_{\mathrm{I}}\psi. \tag{13}$$

4. Cherchant à conserver l'invariance de la théorie de l'électron, par rapport aux transformations (8) et (9), quand l'interaction électron-champ électromagnétique est prise en considération, nous avons été amené à introduire, à côté du quadri-vecteur potentiel, électromagnétique $A_\mu = A_{\mathrm{III}\mu}$, deux autres vecteurs potentiels $A_{\mathrm{II}\mu}$ et $A_{\mathrm{I}\mu}$. Cela fait, notre lagrangien généralisé s'écrit

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_e + \sum_{a,\mu,\nu} \{ e\tilde{\psi}\,\Sigma_a\Gamma_\mu A_{a\mu}\psi + \partial_\mu A_{a\nu}\partial_\mu A_{a\nu} \} \tag{14}$$

où e est la charge électrique,

$$\Sigma_a = (\Sigma_{\mathrm{I}}, \Sigma_{\mathrm{II}}, \Sigma_{\mathrm{III}}), \qquad A_{a\mu} = (A_{\mathrm{I}\mu}, A_{\mathrm{II}\mu}, A_{\mathrm{III}\mu})$$

et

$$\Gamma_\mu = (\Lambda_0\Lambda_4, \Lambda_5\Lambda_i).$$

Partant de ce lagrangien nous avons calculé les sections efficaces des diffusions électron-électron et électron-positron. Nous avons strictement retrouvé les formules de Møller et Bhabha. Ces résultats et d'autres considérations nous ont amené à conclure qu'il n'est pas possible de mettre en évidence la présence ou l'absence des champs $A_{\mathrm{I}\mu}$ et $A_{\mathrm{II}\mu}$.

(1) *Voir* G. Petiau, *La Revue Scientifique*, 83, 1945, p. 67.
(2) *Voir* J. Winogradzki, *Cahier de Physique*, 67, 1956, p. 1.
(3) C. Møller, *Ann. Physik*, 14, 1932, p. 568.
(4) H. J. Bhabha, *Proc. Roy. Soc.*, A 154, 1935, p. 195.

(*Institut Henri Poincaré.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Symétrie de charge pour les interactions faibles.*
Note de M. **Takehiko Takabayasi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Comme on le sait les interactions fortes satisfont à la « *symétrie de charge* ». Nous allons montrer dans cette Note que ce principe de symétrie peut être étendu aux interactions faibles, conduisant au type VA pour les interactions fermiennes.

1. D'abord nous considérons la *désintégration-*β. La forme générale du lagrangien de cette interaction est donnée par [1]

$$(1)\qquad L = \sum_X (C_X l_X + C'_X l'_X + C^*_X l^*_X + C'^*_X l'^*_X),$$

avec

$$l_X = (\overline{\psi}_p O_X \psi_n)(\overline{\psi}_e O_X \psi_\nu), \qquad l'_X = (\overline{\psi}_p O_X \psi_n)(\overline{\psi}_e O_X \gamma_5 \psi_\nu).$$

L'indice X court sur S, P, T, V, A. Les conjuguées hermitiennes de l_X et de l'_X sont explicitement

$$l^*_X = (\overline{\psi}_n O_X \psi_p)(\overline{\psi}_\nu O_X \psi_e), \qquad l'^*_X = \varepsilon_X (\overline{\psi}_n O_X \psi_p)(\overline{\psi}_\nu O_X \gamma_5 \psi_e),$$

avec

$$\varepsilon_X = \begin{cases} +1 & \text{pour } X = V, A \\ -1 & \text{pour } X = S, P, T. \end{cases}$$

Le principe de la symétrie de charge signifie usuellement que le lagrangien d'interaction nucléon-pion est invariant par l'échange entre les fonctions d'onde de nucléons

$$(2)\qquad \psi_n \rightleftharpoons \psi_p,$$

et la transformation simultanée des fonctions d'onde de pion telle que

$$(3)\qquad \varphi \to \varphi^*, \qquad \varphi_3 \to -\varphi_3,$$

Pour étendre ce principe au cas présent, nous supposons que l'électron et le neutrino forment un *doublet de charge,* tout comme le font neutron et proton, et exigeons l'invariance de (1) par les transformations simultanées, (2) et

$$(4)\qquad \psi_e \rightleftharpoons \psi_\nu.$$

Tenant compte que cette opération donne

$$(5)\qquad l_X \rightleftharpoons l^*_X, \qquad l'_X \rightleftharpoons \varepsilon_X l'^*_X,$$

on voit que la symétrie de charge se réalise par

$$(6)\qquad C_X = C^*_X, \qquad C'_X = \varepsilon_X C'^*_X.$$

Nous ajoutons maintenant une autre hypothèse : celle du neutrino (gauche) à deux composantes, c'est-à-dire que

$$(7)\qquad C_X = C'_X.$$

(6) et (7) ensemble signifient que

$$C_X = C'_X = 0 \qquad \text{pour} \quad X = S, P, T,$$

admettant seulement les couplages V, A. Ainsi, on arrive à la forme

d'interaction :

$$L = (\bar{\psi}_p \gamma_\mu (C_V - C_A \gamma_5) \psi_n)(\bar{\psi}_e \gamma_\mu (1 + \gamma_5) \psi_\nu) + \text{h. c.}, \tag{8}$$

avec les coefficients C_V et C_A réels. La condition supplémentaire

$$C_V = -C_A \tag{9}$$

impliquée dans le couplage de Feynman et Gell-Mann ([2]) ne découle pas de notre argument.

2. L'interaction de *capture de méson* μ est entièrement analogue au cas ci-dessus. Il suffit de remplacer (e, ν) par un autre doublet de charge (μ^-, ν). La symétrie de charge est alors définie par les transformations, (2) et

$$\psi_\mu \rightleftharpoons \psi_\nu. \tag{10}$$

Pour la *désintégration de méson* μ, il intervient deux neutrinos et nous devons y prêter attention : Nous partons du lagrangien écrit dans la forme

$$L = \sum_X \{ C_X (\bar{\psi}_\nu O_X \psi_\mu)(\bar{\psi}_e O_X \psi_\nu) + C'_X (\bar{\psi}_\nu O_X \psi_\mu)(\bar{\psi}_e O_X \gamma_5 \psi_\nu) \} + \text{h. c.}, \tag{11}$$

et y appliquons (4) et (10); (4) au second facteur covariant, tandis que (10) au premier facteur. On arrive ainsi au résultat tout à fait analogue à (8). Dans le cas présent, cependant, la condition du neutrino à deux composantes s'opère une fois de plus, entraînant aussi la condition (9).

3. Nous avons montré que la symétrie de charge est un principe commun aux interactions fortes et aux interactions faibles, violé seulement dans l'interaction électromagnétique. Or on sait que pour les interactions fortes cette symétrie peut être étendue à la symétrie complète dans l'espace iso-spin 3-dimensionnel (l'indépendance de charge). Pour les interactions fermiennes la généralisation aussi ample n'est pas valable, mais il en existe une de moindre étendue, comme nous allons le voir maintenant.

Décrivons les trois doublets de charge apparaissant dans les interactions fermiennes comme

$$\Psi_N = \begin{pmatrix} \psi_n \\ \psi_p \end{pmatrix}, \qquad \Psi_E = \begin{pmatrix} \psi_e \\ \psi_\nu \end{pmatrix}, \qquad \Psi_M = \begin{pmatrix} \psi_\mu \\ \psi_\nu \end{pmatrix}, \tag{12}$$

alors notre transformation de symétrie de charge est représentée par

$$\Psi_A \to \tau_1 \Psi_A, \qquad (\bar{\Psi}_A \to \bar{\Psi}_A \tau_1), \qquad (A = N, E, M). \tag{13}$$

En terme de (12), l'interaction VA de (8), e. g., se récrit comme

$$\begin{aligned} L = & (\bar{\Psi}_N \gamma_\mu (C_V - C_A \gamma_5) \tau^- \Psi_N)(\bar{\Psi}_E \gamma_\mu (1 + \gamma_5) \tau^+ \Psi_E) \\ & + (\bar{\Psi}_N \gamma_\mu (C_V - C_A \gamma_5) \tau^+ \Psi_N)(\bar{\Psi}_E \gamma_\mu (1 + \gamma_5) \tau^- \Psi_E), \end{aligned} \tag{14}$$

avec $\tau^\pm = 1/2(\tau_1 \pm \tau_2)$.

On constate que (14) est invariant par

$$\Psi_A \to e^{i\lambda}(\tau_1 \cos\theta + \tau_2 \sin\theta)\Psi_A \qquad (A = N, E) \tag{15}$$

qui est la généralisation de (13), ainsi que par

$$\Psi_A \to e^{i\lambda'}(\cos\theta' + i\tau_3 \sin\theta')\Psi_A \qquad (A = N, E). \tag{16}$$

Supposant chaque Ψ comme spineur dans l'espace iso-spin, (15) représente, au facteur de phase $e^{i(\lambda-\pi/2)}$ près, la rotation d'angle 180° autour de la direction qui se trouve dans le plan 1-2, s'écartant par l'angle θ du premier axe, dans cet espace. D'autre part, la transformation (16) représente, au facteur $e^{i\lambda'}$ près, la rotation d'angle θ' autour du troisième axe.

La transformation (15) n'est que

$$\begin{pmatrix}\psi_n\\ \psi_p\end{pmatrix} \to \begin{pmatrix}e^{i\alpha}\psi_p\\ e^{i\beta}\psi_n\end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix}\psi_e\\ \psi_\nu\end{pmatrix} \to \begin{pmatrix}e^{i\alpha}\psi_\nu\\ e^{i\beta}\psi_e\end{pmatrix},$$
$$(\alpha = \lambda - \theta, \qquad \beta = \lambda + \theta)$$

ce qui indique que (15) est la généralisation de symétrie de charge par deux facteurs de phase arbitraires.

4. Finalement considérons la *désintégration* $\pi - \mu$ (ou $\pi - e$). Si nous supposons ce processus comme dû à une interaction directe, le lagrangien d'interaction sera donné d'une façon générale par

$$L = L_S + L_V, \tag{17}$$

$$L_S = g\overline{\psi}_\mu(1+\gamma_5)\psi_\nu\varphi^* + g^*\overline{\psi}_\nu(1-\gamma_5)\psi_\mu\varphi, \tag{18a}$$

$$L_V = ig'\overline{\psi}_\mu\gamma_\mu(1+\gamma_5)\psi_\nu\,\partial_\mu\varphi^* + ig'^*\overline{\psi}_\nu(1-\gamma_5)\gamma_\mu\psi_\mu\,\partial_\mu\varphi, \tag{18b}$$

en admettant la condition du neutrino (gauche) à 2-composantes.

Nous y imposons l'invariance par symétrie de charge (3) et (10). On voit alors que L_S ne satisfait pas à cette invariance, tandis que L_V le fait si $g' = g'^*$. Ainsi nous obtenons la forme unique, (18*b*) avec g' réel, pour cette interaction.

(1) T. D. Lee et C. N. Yang, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 254.

(2) R. P. Feynman et M. Gell-Mann, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193; E. C. G. Sudarshan et R. E. Marshak, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1860.

(*Institut Henri Poincaré.*)

ACOUSTIQUE. — *Focalisations d'énergie sonore dans l'atmosphère dues à l'effet du vent.* Note (*) de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Les variations de propagation acoustique dues à la distribution du régime des vents conduisent à des focalisations et défocalisations importantes des ondes sonores, modifiant beaucoup leur réception à grandes distances.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons attiré l'attention sur le fait que le vent variant de point en point pouvait contribuer à concentrer plus ou moins une onde sonore le long de son parcours dans l'atmosphère et nous avons indiqué une formule permettant de calculer cet effet, dans une première approximation où l'effet est considéré comme petit. Dans le cas des grands ébranlements atmosphériques à très basse fréquence se propageant à très grande distance tels l'éruption du Krakatoa (1883), le Grand Météore Sibérien (1907) ou les explosions thermonucléaires modernes, il est finalement nécessaire de traiter le problème plus à fond.

On peut considérer dans ce cas un problème cylindrique, en admettant que la Terre est plate sur quelques milliers de kilomètres, et que l'onde acoustique affecte toute la hauteur de l'atmosphère en se propageant horizontalement.

Soit C la vitesse du son, composée avec la vitesse du vent, soit x une coordonnée le long d'une trajectoire sonore qui est un arc de grand cercle à part les déviations dues au vent, soit z une coordonnée horizontale perpendiculaire à x. L'origine des x est prise à la source de l'onde. Considérons l'onde ayant parcouru x. Soit $S(x)$ la densité d'énergie dans le front d'onde. Au bout du temps dt, dx est parcouru tel que $C\,dt = dx$.

Si la propagation est régulière, uniforme, sans vent, on a

$$\frac{S(x+dx)}{S(x)} = \frac{x}{x+dx}$$

car x est aussi le rayon de courbure de l'onde, et la même énergie se répand sur un segment proportionnel à $x+dx$ au lieu de x, si l'on parcourt dx de plus. Mais si l'action du vent a été telle que le rayon de courbure de l'onde au point x est R, différent de x, on aura

$$\frac{S(R+dR)}{S(R)} = \frac{R}{R+dR}, \qquad \text{avec} \quad dR = dx.$$

Le rapport $[S(R+dx)/S(R)]/[S(x+dx)/S(x)]$ est le facteur par lequel la propagation a renforcé l'énergie de l'onde sur le parcours dx, par rapport à ce qui se serait produit dans une propagation sans vent. Ce facteur vaut

$$1 + dx\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{R}\right).$$

Si pour tous les éléments dx du parcours nous multiplions tous ces facteurs, nous obtenons un *facteur total de renforcement* qui vaut

$$(1) \qquad \boxed{e^{\int_0^x \left(\frac{1}{x}-\frac{1}{R}\right) dx}.}$$

Il reste à obtenir $1/R$ en fonction de la distribution des vents. Au point x, considérons le front d'onde avec la courbure R : s'il passe par les points $x = 0$,

$z = dz$ et $x = 0$, $z = -dz$, il est en avance en $z = 0$ de la quantité $\varepsilon = (dz)^2/2\mathrm{R}$. Au bout du temps dt, tel que $\mathrm{C}\,dt = dx$, s'il n'y avait pas de vent, toutes les longueurs ε, dz et R, se seraient dilatées dans le rapport $[(1 + (dx/\mathrm{R})]$.

Mais il y a du vent, et en particulier, la vitesse aux points $\pm dz$ est

$$c + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}(dz)^2 \quad (^2).$$

Ceci permet de calculer le nouveau rayon de courbure R′ par l'équation

$$\varepsilon' = \frac{\left[dz\left(1 + \frac{dx}{\mathrm{R}}\right)\right]^2}{2\mathrm{R}'} = \frac{\left[dz\left(1 + \frac{dx}{\mathrm{R}}\right)\right]^2}{2\mathrm{R}\left(1 + \frac{dx}{\mathrm{R}}\right)} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}(dz)^2\,dt$$

qui se réduit à

$$\frac{1}{\mathrm{R}'} = \frac{1}{\mathrm{R}} + d\left(\frac{1}{\mathrm{R}}\right) = \frac{1}{\mathrm{R} + dx} - \frac{1}{c}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}dx$$

ou encore

$$\boxed{\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\mathrm{R}}\right) = -\frac{1}{\mathrm{R}^2} - \frac{1}{c}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}.} \tag{2}$$

La considération des équations (1) et (2) résout notre problème.

D'un point de vue pratique, il faut évaluer $(1/c)\,(\partial^2 c/\partial z^2)$ d'après les données des cartes météorologiques, pour le jour et l'heure choisis. Supposons qu'on puisse admettre que de $x = x_1$ à $x = x_2$, $(1/c)\,(\partial^2 c/\partial z^2)$ ait une valeur constante a. On peut employer alors la solution suivante.

Posons $(1/x) - (1/\mathrm{R}) = h$, (2) devient

$$\frac{dh}{dx} + \frac{2h}{x} - h^2 = a$$

dont la solution est une série

$$h = \frac{ax}{3} + \frac{a^2 x^3}{45} + \frac{2a^3 x^5}{945} + \frac{a^4 x^7}{4725} + \ldots.$$

Dans ces conditions, le facteur de concentration d'énergie pour le trajet de $x = x_1$ à $x = x_2$ vaut

$$e^{\int_{x_1}^{x_2} h\,dx} = e^{\left[\frac{a}{6}(x_2^2 - x_1^2) + \frac{a^2}{180}(x_2^4 - x_1^4) + \frac{a^3}{2835}(x_2^6 - x_1^6) + \frac{a^4}{37800}(x_2^8 - x_1^8) + \ldots\right]}.$$

Les applications donnent des résultats assez divers suivant les cas météorologiques qui se présentent; un facteur de 1/3 à 3 sur 5 000 km de propagation n'est pas rare.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2111.

(2) Un terme en $\pm(\partial c/\partial z)\,dz$ qui existe aussi fait seulement tourner le rayon sans changer la courbure du front d'onde.

MAGNÉTISME. — *Contribution des réflexions de Bragg à la relaxation de la résonance paramagnétique électronique du sodium.* Note (*) de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

D'après la théorie d'Elliott ([1]) la relaxation de la résonance paramagnétique électronique dans le sodium métallique est due à l'interaction des électrons et des phonons. L'hamiltonien pour un électron, contenant le couplage spin-orbite, est invariant dans les inversions et le renversement du temps ; il en résulte qu'à chaque quasi-moment k d'un électron correspondent deux spineurs de même énergie. Cette dégénérescence est levée par le champ magnétique H_0, et les collisions avec les phonons induisent des transitions entre ces deux états. Nous négligeons d'autres causes de relaxation, telles que l'effet des impuretés ou les collisions entre électrons.

Nous avons obtenu une fonction d'onde électronique par la méthode cellulaire de Bardeen ([2]), en supposant que l'ion Na^+ crée un potentiel coulombien de charge efficace $Z = (2,34)e$. Cette valeur de Z donne pour l'énergie électronique le même résultat que celui obtenu par Wigner ([3]). La validité de cette approximation résulte de ce que le rayon de la sphère de Wigner est grand devant le rayon de l'ion.

La fonction d'onde peut être exprimée simplement avec les fonctions de Laguerre L_3^1 et L_4^3 :

$$\varphi = N[u(r) + i(k.r)\,v(r)]\,e^{ik.r - 0,78\,r},$$

où

$$u(r) = 2,47 - 3,85\,r + r^2,$$
$$v(r) = 7,78 - 5,92\,r + r^2$$

(l'unité de longueur est le rayon de Bohr et N est le coefficient de normalisation dans une cellule).

Le couplage spin-orbite peut être introduit par un calcul de perturbation du premier ordre. Celui-ci donne des combinaisons interbande entre éléments ayant le même k. Si α et β sont les deux fonctions de spin, la fonction d'onde prend la forme

$$\{[u(r) + i(k.r)\,v(r) + a(k \times r)_z v(r)]\,\alpha + a(k \times r)_{x+iy} v(r)\,\beta\}\,e^{ik.r - 0,78\,r}$$

(Oz est dirigé suivant H_0).

Soit V le potentiel périodique auquel est soumis l'électron dans le solide. Chaque cellule étant neutre, V est le potentiel de l'ion Na^+. Si nous supposons que l'ion vibre sans être déformé, l'opérateur d'interaction électron-phonon est

$$\sum_{q,n} F(q)\,e^{iq.d_n}.\left[\nabla V + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla\nabla V \times p).\sigma\right]$$

où F est le vecteur de polarisation du phonon, q son vecteur d'onde et d_n le vecteur de position d'un ion du cristal. Nous ne conserverons que le premier terme, qui est diagonal par rapport au spin (le second ne deviendrait important que pour des métaux lourds, puisqu'il croît comme Z^3).

Si k et k' sont les quasi-moments d'un électron avant et après une collision, on a $k' - k = q + K$, où K est un vecteur du réseau réciproque. Pour $K = 0$, les collisions sont de type N et pour $K \neq 0$, elles sont de type U. Ces dernières font donc intervenir des réflexions de Bragg.

Le temps de relaxation spin-réseau T_1 (égal à $T_2 = 10^{-8}$ s) est proportionnel à l'inverse de la probabilité P de transition $k \rightarrow k'$ avec renversement d'un spin et création d'un phonon.

$$P = A \left| \int u(r)\, v(r)\, (F.\nabla V)\, [(k + k') \times r]_{x+iy}\, e^{i(k'-k).r}\, d\tau \right|^2.$$

Le coefficient A est le même pour les deux types de collision. L'intégration est effectuée dans une cellule. Pour comparer les contributions dues aux processus N et U, nous avons substitué dans cette intégrale les valeurs moyennes correspondantes de $k' - k$ et $k' + k$ sur la sphère de Fermi. Le réseau cristallin du sodium étant cubique centré, le réseau réciproque est cubique à face centrée et il existe douze directions K. Nous supposons ces directions équivalentes. Soit θ l'angle entre k et k'. Aux températures de l'ordre de la température de Debye (160°), θ varie entre 0 et 78°6′ pour les collisions N et entre 78°6′ et 180° pour les collisions U. Nous obtenons ainsi

$$\frac{T_{1_U}}{T_{1_N}} = \frac{P_N}{P_U} = 3,24$$

(le temps de relaxation observé est tel que $1/T_1 = 1/T_{1_N} + 1/T_{1_U}$).

Les collisions U sont donc efficaces à température élevée. A basse température, il existe peu de phonons de fréquences assez grandes pour réaliser des collisions U. D'autre part, k et k' sont alors dans des régions opposées de la sphère de Fermi et $k + k'$ est voisin de zéro. Ainsi à basse température les collisions U ne participent plus à la relaxation.

D'après cette analyse, en mesurant la variation du temps de relaxation T_1 en fonction de la température, on pourra vérifier si les collisions U disparaissent à basse température.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) R. J. Elliot, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 226.

(2) J. Bardeen, *J. Chem. Phys.*, **6**, 1938, p. 367.

(3) E. Wigner, *Phys. Rev.*, **43**, 1933, p. 804.

(4) G. Feher, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 337.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité, Fontenay-aux-Roses, B. P. n° 9, Seine.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques des couches très minces de nickel.* Note (*) de MM. **Guy Goureaux** et **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les résultats que nous présentons concernent les mesures d'effet Hall des couches minces de nickel ([1]) que nous avons étendues au domaine des très faibles épaisseurs. Certains phénomènes non signalés jusqu'à présent ont pu être mis en évidence.

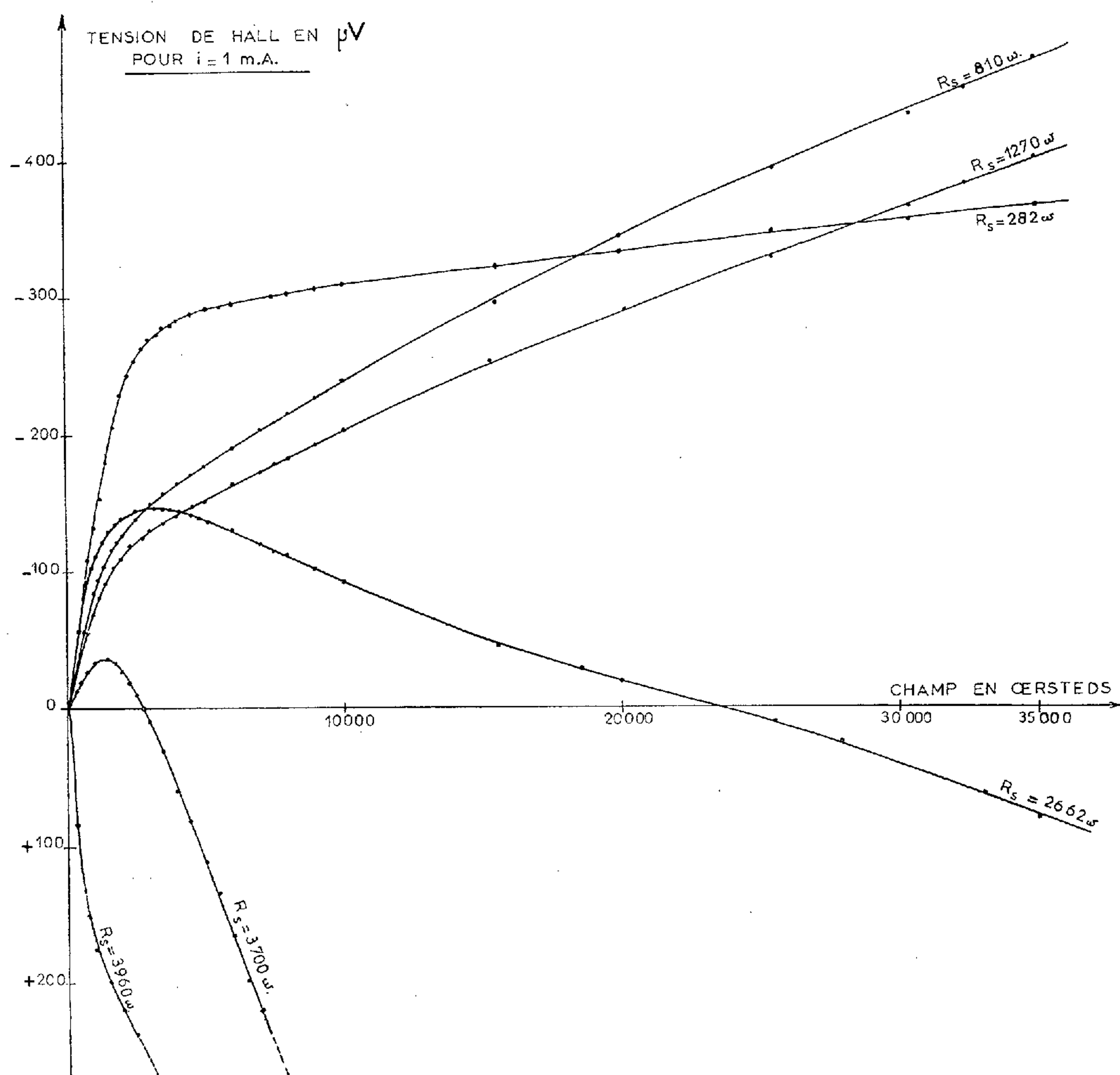


Fig. 1.

Tout d'abord les courbes d'effet Hall (tension de Hall dans un champ magnétique perpendiculaire au dépôt en fonction du champ) tracées pour diverses épaisseurs (*fig.* 1) indiquent des inversions dans des champs d'autant plus

faibles que l'épaisseur est minime (pour les valeurs de la résistance superficielle supérieures à 1 000 Ω environ, les dépôts ont une épaisseur inférieure à 20 Å).

A partir des courbes d'effet Hall, nous avons également tracé les variations des constantes d'aimantation R_1 (extraordinaire) et de champ R_0 (ordinaire) (*fig.* 2). La première R_1 présente au voisinage de 100 Å un maximum et décroît

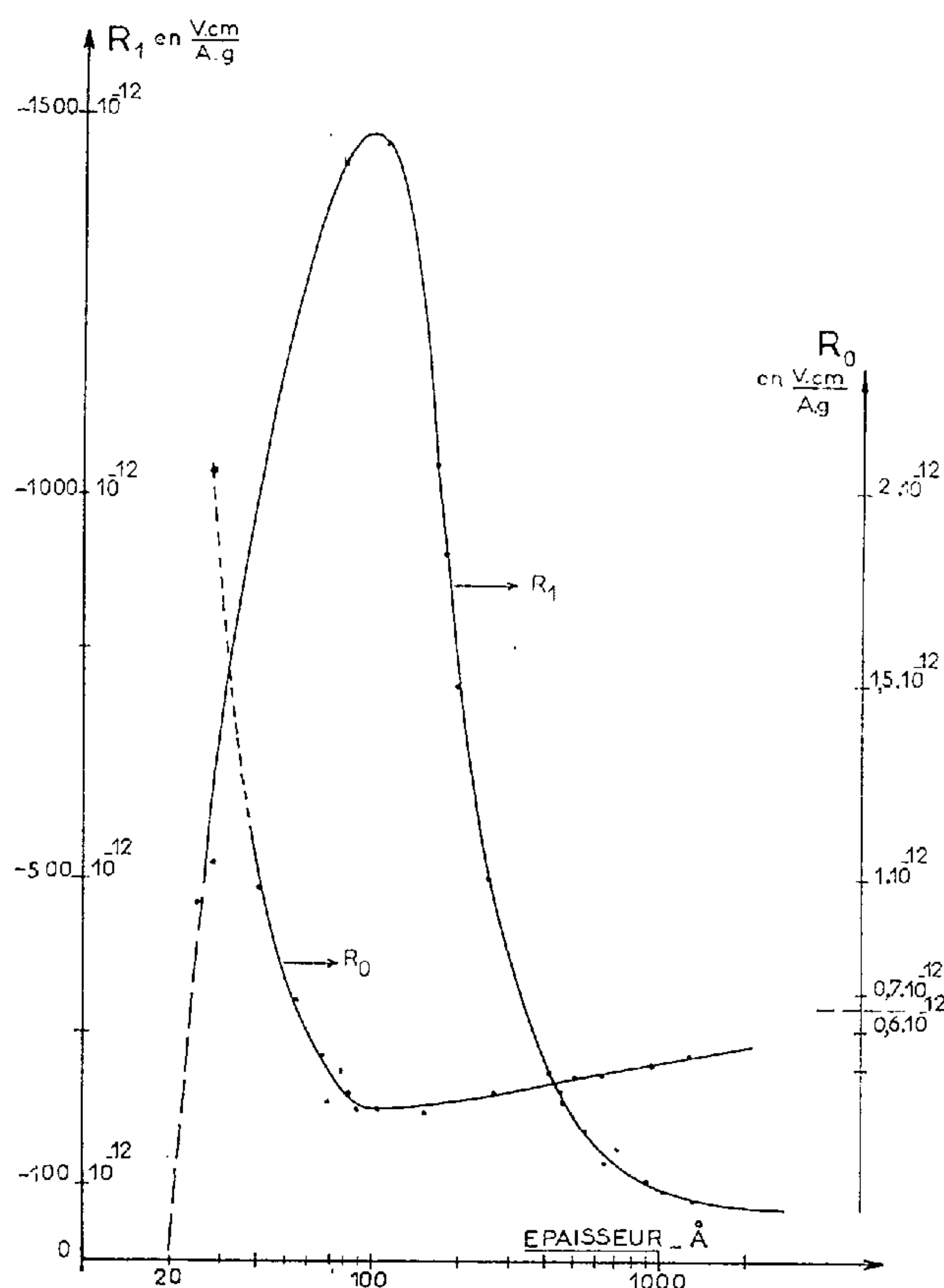


Fig. 2.

rapidement aux épaisseurs inférieures. La seconde R_0 présente en même temps un léger minimum puis croît au-dessous de 100 Å et change de signe pour des épaisseurs plus faibles.

Nous avons déjà mentionné [2] qu'au-dessous de 100 Å le point de Curie ferromagnétique subit une chute très rapide avec l'épaisseur (*fig.* 3).

Nous ne nous appesantirons *pas pour l'instant* sur les raisons qui motivent les inversions du phénomène de Hall aux très faibles épaisseurs. Aux fortes épaisseurs, on retrouve les constantes usuelles du nickel massif $R_0 = -0{,}66 \cdot 10^{-12}$ V.cm/A.g et $R_1 = -75 \cdot 10^{-12}$ V.cm/A.g.

Si l'on suppose négligeable la part apportée par la bande $3d$ à la conduction, la valeur R_0 nous donne le nombre d'électrons par unité de volume dans

la bande $4s$: $N_s = 1/eR_0$. D'où l'on déduit le nombre n_s d'électrons par atome dans la bande $4s$: pour les fortes épaisseurs on trouve $n_s = 1,16$ et pour le minimum de R_0 au voisinage de 100 Å : $n_s = 1,56$. Comme de toute évidence $n_s = 0,6$ ([3]) il n'y a pas d'autre alternative que de supposer avec Pugh et Rostocker ([4]) que la bande $3d$ intervient par ses trous dans la conduction. La

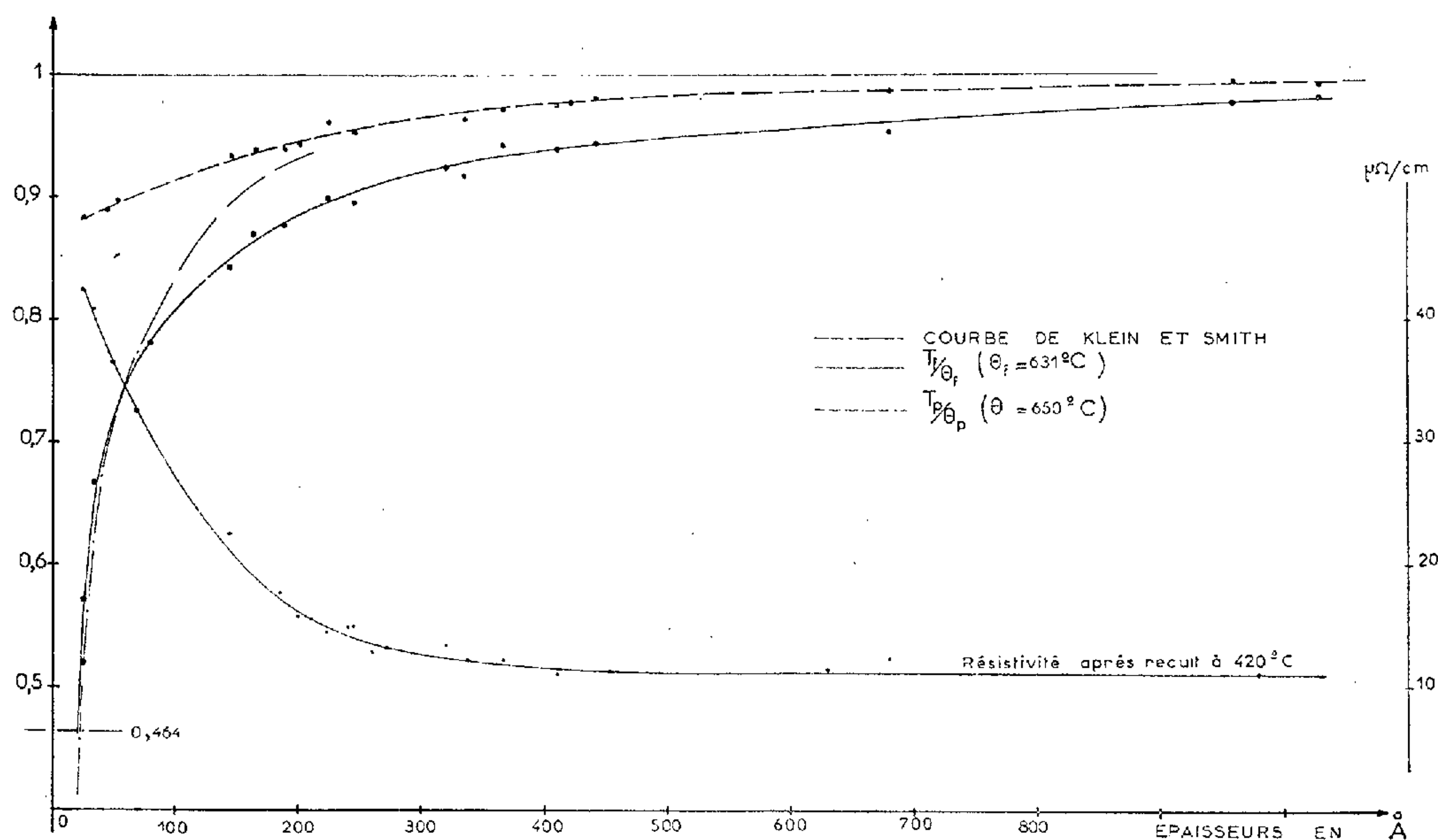


Fig. 3.

conductivité totale σ est la somme de celle due aux électrons $4s$ et aux trous $3d$:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d.$$

Soient n_p et n_a les nombres par atome des électrons $3d$ dont les spins sont parallèles et antiparallèles au champ. Nous admettrons

$$n_p - n_a = 0,6 = n_s.$$

D'autre part si l'on appelle n_d le nombre de trous par atome dans la bande $3d$ et n'_s le *nombre apparent* d'électrons dans la bande de conduction tel que le donnerait $R_0 = -1/n'_s Ne$, on trouve avec $n_s = n_d$:

$$n_s = \frac{n'_s(\sigma_s - \sigma_d)}{\sigma}.$$

Aux fortes épaisseurs, on obtient $\sigma_d/\sigma_s = 0,3$ (valeur usuelle obtenue par Pugh). Au minimum $\sigma_d/\sigma_s = 0,5$.

Il y a constamment présence de deux conductibilités, celle par trous finissant par être prépondérante aux très faibles épaisseurs d'où un effet Hall positif.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

([1]) G. GOUREAUX, P. HUET et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 189.

([2]) A. COLOMBANI et G. GOUREAUX, *Comptes rendus* 246, 1958, p. 1979.

([3]) N. T. MOTT, *Proc. Phys. Soc. London*, 47, 1935, p. 571.

([4]) E. M. PUGH, ROSTOCKER et A. SCHINDLER, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 688-692.

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Une étude des petites variations de la fréquence* $\nu_{C=O}$ *du groupe carbonyle.* Note de M. **SAVO BRATOŽ** et Mme **SYLVETTE BESNAINOU**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un intérêt considérable a été porté à l'étude des petites variations de la fréquence carbonyle $\nu_{C=O}$. Cette fréquence étant une des fréquences des plus caractéristiques du spectre infrarouge, on a souvent négligé les perturbations vibratoires; les petites variations de la fréquence $\nu_{C=O}$ vis-à-vis de celle des cétones saturées ont été, en conséquence, attribuées aux variations de la constante de force $K_{\nu\,C=O}$. Cette hypothèse ne paraît pas toujours justifiée : les déplacements $\Delta_{\nu\,C=O}$ à expliquer sont du même ordre de grandeur que ceux dûs à une modification de la structure moléculaire sans changement de la constante de force $K_{\nu\,C=O}$. On a donc procédé à une analyse vibratoire approchée ([1]), ([2]) permettant de séparer les deux effets concourants.

Pour pouvoir résoudre ce problème, il faut tout d'abord le définir d'une façon plus précise. Le problème consiste à explorer l'origine des déplacements de la fréquence $\nu_{C=O}$ des différents corps carbonylés vis-à-vis de celle d'un composé carbonylé pris comme corps de référence et considéré comme non perturbé. Normalement, on attribue cette propriété aux cétones saturées qui absorbent au voisinage de 1706 cm^{-1}. Le problème ainsi posé, il faut : *a.* Choisir les modèles qui représentent des différents groupes des corps carbonylés; *b.* Calculer les fréquences $\nu_{C=O}$ de ces modèles en utilisant la constante de force $K_{\nu\,C=O}$ des cétones saturées (environ 10.10^5 dyne.cm^{-1}). La différence $\nu_{C=O}^{\text{Modèle}}$ (corps étudié) — $\nu_{C=O}^{\text{Modèle}}$ (cétones saturées) est une mesure des perturbations vibratoires; *c.* Ajuster la constante de force $K_{\nu\,C=O}$ pour obtenir l'accord entre les fréquences calculées et les fréquences observées. La différence $K_{\nu\,C=O}$ (corps étudié) — $K_{\nu\,C=O}$ (cétones saturées) est une mesure des perturbations électroniques.

La solution des problèmes *a* et *c* est relativement facile sauf en ce qui concerne le choix de certains paramètres, notamment des constantes de force de déformation. On les a estimées de façon raisonnable; il ne semble pas que l'erreur provenant de cette approximation soit appréciable. Le problème *b* c'est-à-dire le calcul des fréquences $\nu_{C=O}$ associées à ces modèles est, par contre, plus difficile. On pourrait, en toute rigueur, procéder à un calcul exact en se servant des machines électroniques telles que le calculateur IBM 704. Mais on

ne l'a pas fait pour deux raisons : 1° le calcul des éléments g^{ik} reste relativement long, faute de programme permettant de les calculer automatiquement; 2° le calcul exact ne permet pas de décomposer la fréquence carbonyle $\nu_{C=O}$ en des contributions provenant respectivement du vibrateur $\nu_{C=O}$ libre et d'autres vibrateurs. En conséquence, on n'est pas en mesure de juger l'importance de certains paramètres mal connus. On a donc préféré une méthode approchée tenant compte des interactions importantes d'une façon exacte et calculant l'effet des interactions faibles par la théorie des perturbations ([3]). On a pu vérifier que l'emploi de cette méthode n'entraîne pas dans le cas étudié de grosses erreurs.

TABLEAU I.

Composé.	Fréquence calculée avec $K_{\nu C=O}$. 10.10^5 dyne.cm^{-1} (cm^{-1}).	Fréquences expérimentales (cm^{-1}).	Constantes de force (en 10^5 dyne cm^{-1}).
Cétones saturées	1706	1705-1725	10,0-10,3
» non saturées	1717	1650-1700	9,0- 9,8
» halogénées	1705	1725-1765	10,3-10,9
Cyclobutanone	1752	1775	10,3
Aldéhydes	1689	1720-1740	10,4-10,6
Acides monomères	1712	1760	10,6
Esters	1709	1735-1750	10,4-10,6
Quinones ortho (ν sym.)	1767	–	–
» » (ν antisym.)	1680	1660-1690	9,7-10,1
» para (ν sym. et antisym)	1696	1660-1690	9,5- 9,9

Les résultats de cette étude sont contenus dans le tableau I. On se rend facilement compte que la perturbation vibratoire est faible dans le cas des cétones non saturées, ces cétones halogénées des esters et des acides monomères. D'où la conclusion que, dans ces cas, les petites variations de la fréquence carbonyle reflètent, en gros, les variations de la constante de force $K_{\nu C=O}$. On a la conclusion inverse dans le cas de la cyclobutanone : l'accord entre la théorie et l'expérience qu'on trouve si l'on calcule le déplacement de la fréquence $\nu_{C=O}$ en gardant la constante de force $K_{\nu C=O}$ inchangée conduit à la conclusion que l'effet est surtout vibratoire. Ceci est dû au fait que le changement d'angle influence fortement le couplage entre le vibrateur $\nu_{C=O}$ et les vibrateur ν_{C-C} adjacents. Or, cette perturbation représente la seule perturbation vibratoire importante. Ce résultat ([1]), ([4]) est valable pour les cyclanones en général. En effet si l'on calcule sur le modèle

O
||
C
/ \
C C

la dépendance de la fréquence $\nu_{C=O}$ avec le nombre d'atomes de carbone dans le cycle

en gardant la constante de force $K_{\nu C=O}$ toujours la même et égale à celle des cétones saturées, on trouve un bon accord entre le calcul et l'expérience. On a négligé, pour la simplicité des calculs, les deux vibrateurs $\delta C\langle^{O}_{C}$. Les aldéhydes ([2]) et les quinones représentent, de toute évidence, les cas intermédiaires, la perturbation électronique et la perturbation vibratoire étant du même ordre de grandeur. Il est intéressant de remarquer que la constante de force $K_{\nu C=O}$ des aldéhydes (10,4-10,6 dyne cm^{-1}) est intermédiaire entre celle des cétones saturées ($\sim 10,1.10^5$ dyne cm^{-1}) et celle de la formaldéhyde ($10,8.10^5$ dyne cm^{-1}). On note aussi que la constante de force $K_{\nu C=O}$ des quinones ortho diffère quelque peu de celle des quinones para, la première étant plus proche de celle des cétones saturées que la seconde.

Le tableau ne contient pas de composés qui comportent des cycles chélatés.

(1) HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 830.
(2) MIYAZAWA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc.*, 77, 1956, p. 366.
(3) BRATOŽ, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 159.
(4) CASTINEL, CHIURDOGLU, JOSIEN, LASCOMBE, VANLANDUYT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, p. 807.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *Variation thermique de l'effet Kerr d'un isolant visqueux soumis à un champ électrique alternatif.* Note de MM. **Jacques Rabinovitch** et **Jean Michel**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'étude électro-optique d'un isolant à base de diphényle polychloré, particulièrement visqueux, utilisé dans les condensateurs, nous a été suggérée par l'examen des courbes de variation de la permittivité de ce produit en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué et de la température.

Lorsqu'on soumet un liquide polaire de forte viscosité à un champ électrique alternatif, sa permittivité est fonction de la fréquence de ce champ dans un domaine de températures relativement restreint. Cela tient au fait que l'orientation des dipôles est totalement gênée aux basses températures où le coefficient de viscosité est très grand et qu'aux températures élevées, la viscosité devenant faible, l'agitation thermique détruit la tendance à l'orientation. Pour une fréquence donnée, la permittivité du liquide peut donc, dans l'intervalle de températures où sa polarisation dipolaire est sensible, passer par un maximum très accusé.

Les mesures sont relativement aisées sur certains liquides très visqueux utilisés comme isolants électriques. C'est ainsi qu'un mélange de chlorobenzène et de diphényles chlorés (dénommé Pyralène 1476) présente une dispersion anormale de la permittivité, dans un domaine de fréquences et températures facilement accessibles ([1]).

La présence dans ce produit de noyau benzéniques ou diphényles fait prévoir un effet Kerr électro-optique important, et les variations de viscosité en fonction de la température doivent vraisemblablement agir sur la

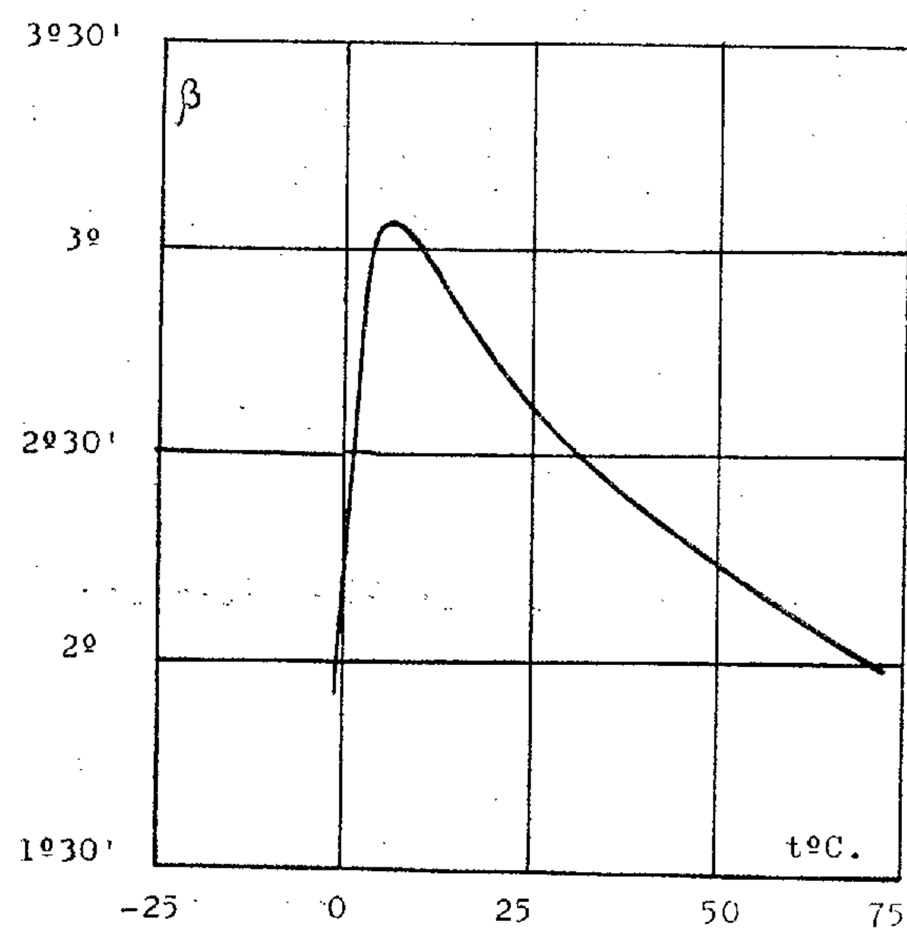


Fig. 1. — Angle de biréfringence β pour 660 Hz.

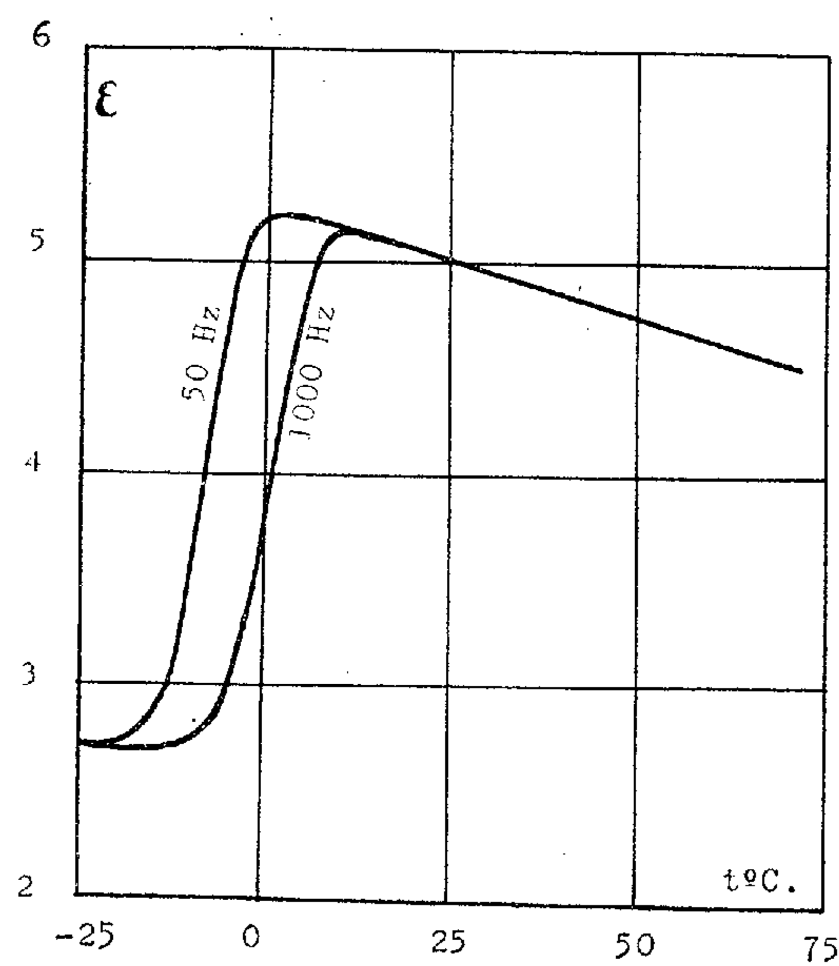


Fig. 2. — Permittivité ε pour 50 Hz et pour 1000 Hz (d'après documentation Prodélec).

valeur de la biréfringence électrique dans le même sens que sur la permittivité.

La cellule de Kerr à enveloppe thermostatique que nous avons réalisée,

remplie de ce Pyralène, a été soumise à un champ alternatif entre électrodes de 10^4 V efficaces par centimètre, de fréquence 660 Hz. Les mesures faites pour la raie verte du mercure, montrent que dans l'intervalle de températures exploré (— 5 à + 90° C) un maximum très net de la biréfringence se situe vers 7° C (*fig.* 1).

L'examen des courbes de variation thermique de la permittivité pour diverses fréquences (*fig.* 2), permet de situer, par interpolation, pour la fréquence 660 Hz utilisée dans nos expériences, le maximum de la permittivité entre 6 et 7° C.

La vérification expérimentale à laquelle nous nous sommes livrés a donc été concluante. Une étude ultérieure nous indiquera si cet accord subsiste pour d'autres fréquences du champ électrique appliqué à la cellule.

(1) Coquillion, *Rev. Gén. Électr.*, 58, 1949, p. 30; 61, 1952, p. 205.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distributions et corrélations angulaires dans la réaction* $^{10}B(d, p)^{11}B$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Michel Croissiaux, André Gallmann, Pierre Fintz, Jacques Samuel** et **Georges Frick**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié les distributions angulaires des protons relatifs aux niveaux de 4,46 et 5,03 MeV du ^{11}B dans la réaction $^{10}B(d, p)^{11}B$ et ensuite certaines corrélations angulaires $p - \gamma$ pour ces deux niveaux.

Des deutérons de 1,225 MeV déviés par une déflexion magnétique à 90° bombardaient une cible isotopique de ^{10}B. Pour la détection des protons, nous avons utilisé un scintillateur plastique de 14 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, monté sur un photomultiplicateur RCA 6342. Les deux pics correspondant aux deux niveaux de 4,46 et 5,03 MeV étaient alors très bien séparés; c'est ce qui nous a permis d'étudier ces deux niveaux de façon simultanée. Les rayons γ étaient détectés par un cristal de NaI (Tl) de 2″ de diamètre et de 2″ de longueur.

Pour les distributions angulaires, nous avons utilisé une boîte (1) de 10 cm de rayon, percée tous les 10 degrés d'un trou de 10 mm de diamètre. La boîte était sous vide et les trous étaient fermés par une feuille de Mylar. Pour vérifier le centrage, nous avons mesuré la distribution des protons allant au niveau fondamental de ^{11}B dans la même réaction à $E_d = 1,06$ MeV; notre résultat est en accord avec les courbes déjà trouvées par d'autres auteurs dans les mêmes conditions (2), (3).

Pour les corrélations angulaires $p - \gamma$, l'axe du compteur proton faisait un angle de 20° avec la direction du faisceau de deutérons. Les impulsions de coïncidence venant d'un circuit de type rapide-lent (4) déclenchaient sur un analyseur RIDL à 100 canaux les impulsions du canal proton. Avant de mesurer

les diverses corrélations, nous avons vérifié le centrage du compteur mobile (compteur γ) par l'isotropie de la distribution angulaire du rayon γ de 3,09 MeV de la réaction $^{12}C(d, p)^{13}C$.

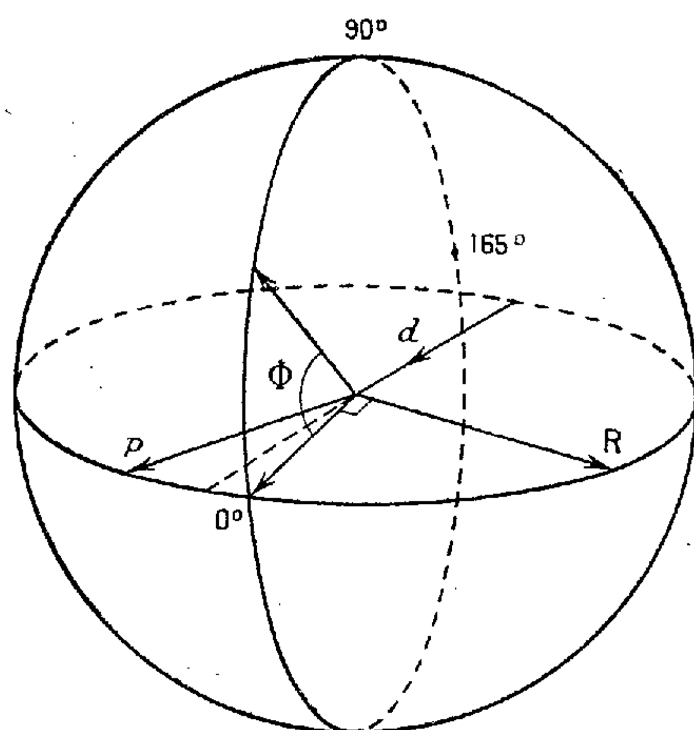


Fig. 1.

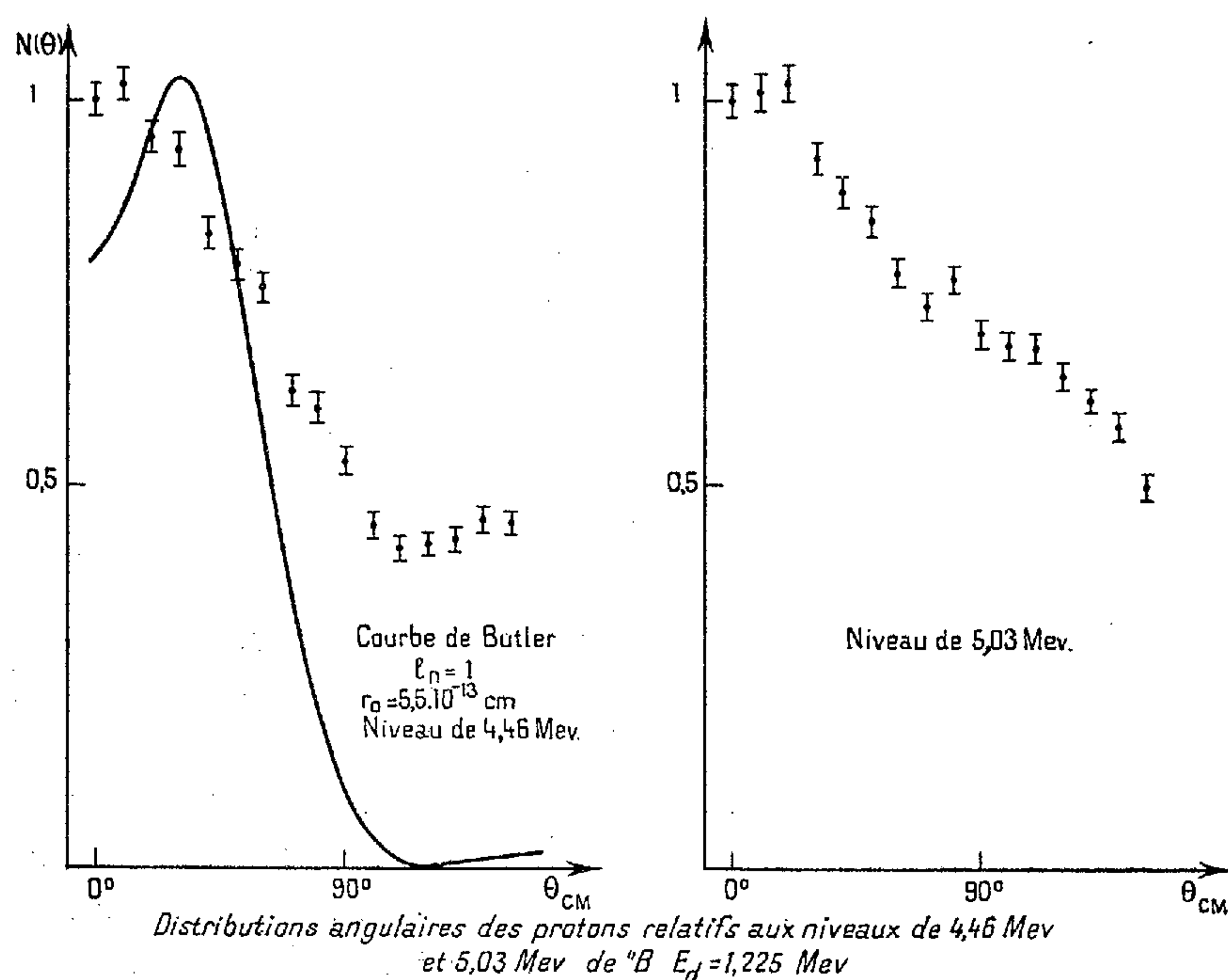


Fig. 2.

Nous avons mesuré les corrélations, d'une part dans le plan $d-p$ (θ est l'angle entre les rayons γ et la direction du noyau de recul), d'autre part dans le plan perpendiculaire à la direction du noyau de recul (*fig.* 1).

Résultats et discussion. — Les résultats sont indiqués sur les figures 2 et 3.

A. *Distributions angulaires.* — Selon Evans et Parkinson ([5]) le neutron est capturé avec un moment orbital $l_n = 1$ pour les deux niveaux. Les deux courbes expérimentales présentent un maximum vers l'avant. Cependant la courbe relative au niveau de 4,46 MeV présente un minimum vers 110° qui correspond davantage à celui de la courbe théorique de Butler. Il semble donc que la contribution du « stripping » soit plus importante pour le niveau de 4,46 MeV que pour celui de 5,03 MeV.

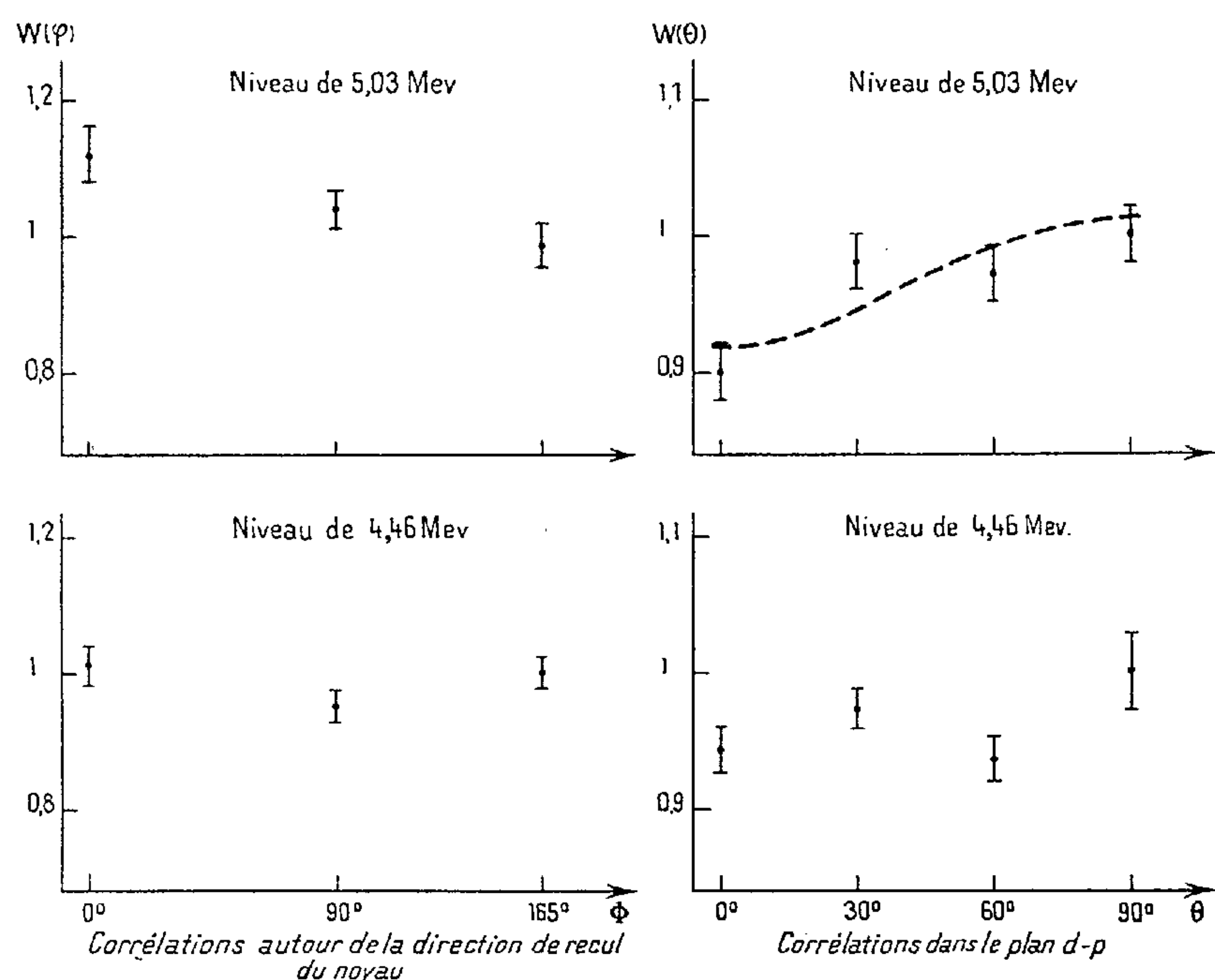


Fig. 3.

B. *Corrélations angulaires.* — Les deux corrélations relatives au niveau de 4,46 MeV peuvent être considérées comme isotropes à ± 2 % près. L'isotropie pourrait être expliquée par J = 1/2 pour le moment angulaire du niveau de 4,46 MeV. Ce résultat serait en accord avec les courbes expérimentales de Cox et Williamson ([6]), mais en contradiction avec $l_n = 1$ proposé par Evans. L'accord avec Evans pourrait cependant être obtenu s'il y avait « spin-flip » comme dans le cas du niveau de 2,14 MeV de ^{11}B suivant l'explication de Wilkinson ([7]). D'autres valeurs pourraient être valables, par exemple s'il y a en même temps « stripping » et formation de noyau composé. Pour le niveau de 5,03 MeV, la méthode des moindres carrés appliquée à la courbe de corrélation dans le plan $d-p$, donne, si l'on tient compte des corrections d'angle solide :

$$W(0) = 1 - (0,06 \pm 0,04)\, P_2.$$

La corrélation dans le plan perpendiculaire à la direction de recul du noyau, également anisotrope, n'est pas symétrique par rapport à cette direction.

Quelles que soient les hypothèses sur la formation de ce niveau, nous pensons que le moment angulaire est différent de 1/2, puisque les corrélations ne sont pas isotropes.

Nous nous proposons d'étudier ces mêmes niveaux à une énergie de bombardement plus grande, où les conditions d'application de la théorie de Butler sont meilleures.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) A. GALLMANN, *Thèse*, Strasbourg, 1957.

(2) W. C. REDMAN, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 6.

(3) W. H. BURKE, J. R. RISSER et G. C. PHILIPS, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 188.

(4) S. GORODETZKY, A. GALLMANN, M. CROISSIAUX et R. ARMBRUSTER, *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 517.

(5) N. T. S. EVANS et W. C. PARKINSON, *Proc. Phys. Soc.*, 67 A, 1954, p. 684.

(6) S. A. COX et R. M. WILLIAMSON, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1799.

(7) D. H. WILKINSON, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 666.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Comparaisons entre l'amortissement du fer électrolytique et du fer de zone fondue.* Note (*) de MM. **FRANCIS DABOSI, BERNARD MIGAUD** et **JEAN TALBOT**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous sommes proposés d'étudier, par des mesures de frottement interne, quelques propriétés du fer électrolytique et du fer de zone fondue, préparés au Laboratoire de Vitry (1).

Le pendule de torsion utilisé est analogue à celui réalisé par Kê (2). L'échantillon est un fil, long de 25 cm et de 32/100e de millimètre de diamètre. La fréquence d'oscillation est ainsi de 0,4 Hz. L'amortissement est exprimé par la quantité $Q^{-1} = \delta/\pi$, δ étant le décrément logarithmique des oscillations libres du pendule.

Les échantillons sont recuits longuement à 850° C dans l'hydrogène pur et sec puis refroidis lentement dans le four. On sait que, dans ces conditions, le fer électrolytique et le fer de zone fondue, ne présentent aucun phénomène de vieillissement aussi bien par mesure des caractéristiques mécaniques (3) que par mesure de résistivité à basse température (4); après ce traitement thermique, la quantité de carbone maintenue en solution serait donc nulle.

La figure 1 représente la variation de l'amortissement interne en fonction de la température à laquelle la mesure est effectuée. L'amortissement est calculé pour une valeur déterminée de l'amplitude de torsion.

On constate que le frottement interne ne varie pas quand la température

de la mesure augmente. En particulier, on n'observe pas de maximum dû au carbone dissous qui, pour la fréquence utilisée, devrait apparaître à 32°,5 C. Ce résultat confirme donc les conclusions établies par d'autres méthodes ([3]), ([4]).

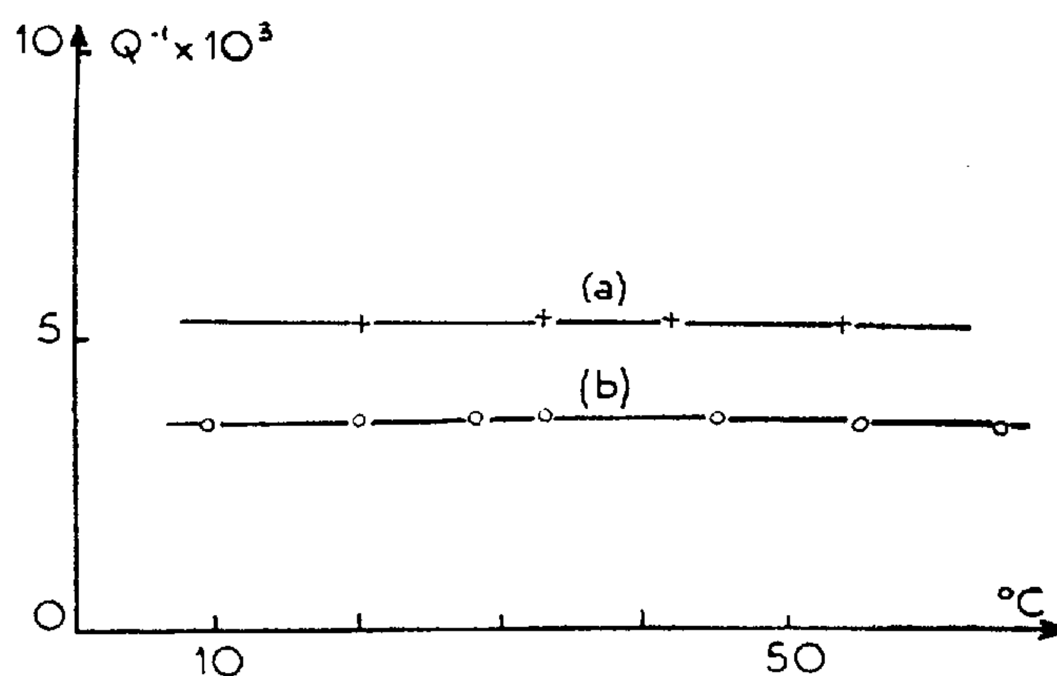


Fig. 1. — Influence de la température de mesure sur l'amortissement.
(*a*) fer de zone fondue; (*b*) fer électrolytique.

La figure 1 montre également que, dans les mêmes conditions expérimentales, le fer de zone fondue a un amortissement supérieur à celui du fer électrolytique.

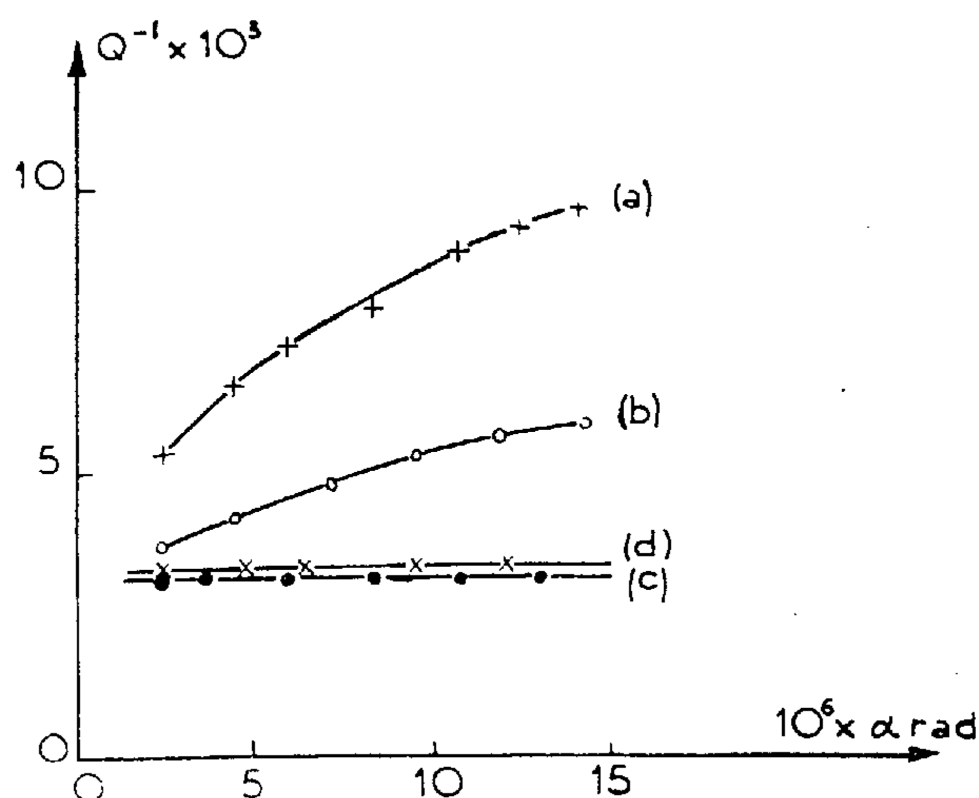


Fig. 2. — Variation de l'amortissement avec l'amplitude α de l'angle de torsion.
On a rapporté α à la surface externe du fil.
(*a*) fer de zone fondue; (*b*) fer pur électrolytique; (*c*) fer électrolytique contenant 0,040 % C; (*d*) fer Armco.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons observé la variation de l'amortissement interne en fonction de l'amplitude.

La figure 2 représente les courbes de Q^{-1} en fonction de l'angle de

torsion α maximum calculé sur la surface externe du fil. La courbe *a* est relative au fer de zone fondue, tandis que la courbe *b* se rapporte au fer électrolytique. L'amortissement a été mesuré à 32,5° C. On constate que la variation de Q^{-1} avec α est la plus importante pour le fer de zone fondue.

Quand la pureté du métal diminue, par exemple dans le cas du fer électrolytique contenant 0,04 % de carbone (courbe *c*) ou de fer Armco (courbe *d*), Q^{-1} ne varie pratiquement plus avec α, tout au moins dans le domaine d'amplitudes considéré.

L'examen macrographique des fils montre la cristallisation à gros grains du fer de zone fondue, chaque grain pouvant avoir jusqu'à 2 ou 3 mm de long; par contre, les cristaux des trois autres échantillons étudiés ont des dimensions comparables entre elles, mais plus petites, de l'ordre du 1/10e de millimètre. Cependant, la comparaison des courbes *b* et *c* de la figure 2 montre que pour une grosseur de grain identique, le métal le plus pur présente un amortissement nettement plus élevé.

En conclusion, il semble bien que la forte variation de l'amortissement obtenue avec le fer de zone fondue soit liée à sa très haute pureté. D'autres facteurs peuvent également intervenir en particulier les défauts du réseau ([5]) ou les parois de Bloch ([6]) dont nous nous proposons de préciser les rôles respectifs sur l'amortissement.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

([1]) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955; J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

([2]) T. S. Kê, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 533.

([3]) B. Migaud et J. Talbot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1771.

([4]) B. Migaud et M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 425.

([5]) T. A. Read, *Trans. A.I.M.E.*, 143, 1941, p. 30 et *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 371

([6]) M. Kornetzki, *Z. Physik*, 121, 1943, p. 560.

(*Laboratoire de Vitry, du Centre national de la Recherche scientifique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et quelques propriétés de l'alumine colorée, non-stœchiométrique*. Note de MM. **François Juillet, Marcel Prettre** et **Stanislas Teichner**, présentée par M. Paul Pascal.

Il est bien établi que la réactivité physico-chimique des solides imparfaitement cristallisés ou dotés de surface spécifique élevée est plus grande que celle que présentent les mêmes solides mais bien organisés, à l'état non divisé ([1]). C'est ainsi que l'un de nous ([2]) a pu ramener à l'état métallique une fraction importante de nickel dans l'oxyde de nickel de large surface spécifique, en chauffant l'oxyde à 400° C sous la pression

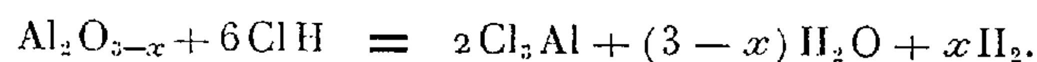
de 10^{-6} mm Hg, bien que les données thermodynamiques exigent une pression de 10^{-28} mm Hg pour que l'équilibre soit déplacé vers le nickel métallique ([3]).

Lorsqu'il s'agit d'oxydes réfractaires comme l'alumine, difficilement réductibles, le traitement thermique dans le vide poussé doit pouvoir entraîner la formation, sinon de l'aluminium métallique, du moins celle d'un oxyde nettement non-stœchiométrique qui de ce fait serait un semi-conducteur du type *n*. Comme nous n'avons pas observé de non-stœchiométrie en s'adressant à des alumines finement divisées, mais relativement bien cristallisées, nous avons soumis au traitement thermique dans le vide poussé une alumine *amorphe*, de large surface spécifique.

Le méthylate d'aluminium très pur, préparé selon la méthode décrite par l'un de nous ([4]), est porté à 150-200°C et soumis pendant 4 h à l'action de l'air saturé à 20°C de vapeur d'eau ([5]). Au terme de cette hydrolyse ménagée l'échantillon est désorbé sous vide à 200°C. Il est alors constitué par de l'alumine hydratée dont la teneur en eau est d'environ 0,6 mol H_2O par Al_2O_3. L'examen aux rayons X autorise à attribuer à cette alumine le qualificatif d'amorphe. La surface spécifique de l'échantillon varie, suivant la préparation, entre 200 et 400 m²/g. Les dosages microanalytiques de carbone tombent dans le domaine de l'erreur de la méthode.

Lorsque l'alumine hydratée amorphe est chauffée dans le vide poussé (10^{-6} mm Hg) vers 500°C elle devient grise, puis tout à fait noire après quelques heures de ce traitement. Cette évolution n'est observée qu'à partir de 450°C. Une température trop élevée risque d'entraîner une diminution excessive de la surface spécifique par frittage et une recristallisation. L'alumine noire ne contient sensiblement plus d'eau et possède un net déficit en oxygène.

L'alumine noire se dissout aisément dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique avec un dégagement gazeux qui a été identifié comme celui d'hydrogène. Il est évident que si la teinte noire de l'alumine était due au carbone, celui-ci ne saurait disparaître au terme de l'attaque acide. La différence avec l'alumine stœchiométrique est que cette dernière se dissout dans l'acide chlorhydrique sans libération de gaz. Comme il est en effet précisé plus loin, le traitement de l'alumine noire dans l'air ou dans l'oxygène à 500° C entraîne la disparition du déficit stœchiométrique et le retour à la coloration blanche. L'alumine ainsi traitée se dissout dans l'acide sans dégagement gazeux. La dissolution de l'alumine noire dans l'acide nitrique ne s'accompagne non plus d'un départ d'hydrogène en raison des propriétés oxydantes de cet acide. La dissolution dans l'acide chlorhydrique doit pouvoir ainsi s'exprimer par l'équation réactionnelle :



$$Al_2O_{3-x} + 6\,ClH = 2\,Cl_3Al + (3-x)\,H_2O + x\,H_2.$$

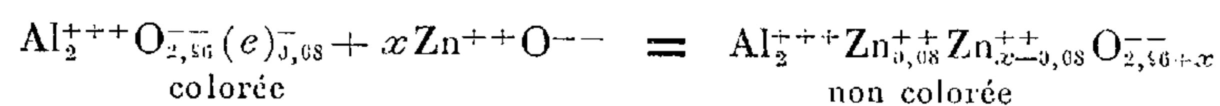
Étant donné les propriétés réductrices de l'alumine noire en milieu acide il a été possible de déterminer le déficit en oxygène par manganimétrie. Le permanganate consommé correspond à un déficit de 0,043 atomes

d'oxygène par molécule Al_2O_3. L'alumine noire non-stœchiométrique pourrait donc être représentée par la formule $Al_2O_{2,96}$.

La non-stœchiométrie a été également directement évaluée à l'aide de la balance Mc Bain ([2]). L'alumine noire placée dans la nacelle et suspendue au ressort de quartz redevient blanche après le chauffage à 500° C sous pression d'oxygène de 170 mm environ. Le gain de poids enregistré est de 0,65 % et correspond à 0,04 atomes d'oxygène par Al_2O_3. L'accord avec le dosage manganimétrique est ainsi excellent.

Il est nécessaire de préciser que l'alumine noire, non-stœchiométrique, est obtenue également dans un appareil en pyrex entièrement scellé, sans robinet ni graisse, avec une pompe à diffusion de mercure et un piège à azote liquide. L'oxydation de l'échantillon à 500° C par de l'oxygène pur entraîne la disparition de la coloration que fait réapparaître un deuxième traitement dans le vide. Ce ne sont donc pas les vapeurs organiques provenant de la graisse ou de l'huile de la pompe à diffusion qui sont responsables de la réduction partielle de l'alumine, comme le suggèrent certains auteurs pour l'oxyde de titane ([6]).

Les mesures de conductivité électrique qui seront exposées dans une prochaine Note montrent que l'alumine non-stœchiométrique est un semi-conducteur du type *n*. Pour vérifier que la coloration de cette alumine est due aux niveaux énergétiques situés au-dessous de la bande de conductivité, donneurs d'électrons quasi libres, et non pas au carbone par exemple, les expériences suivantes ont été imaginées. Une très petite quantité de zinc a été distillée dans le vide sur l'échantillon de l'alumine noire placé à la balance Mc Bain. L'alumine a été ensuite oxydée à 500° C et un gain de poids de 0,65 % a été enregistré. Dans cette étape l'oxyde de zinc formé a dû diffuser dans le réseau d'alumine. Lorsque le vide a été de nouveau réalisé à 500° C une perte de poids de 0,65 % a été observée mais l'alumine est restée blanche. D'après les travaux sur les semi-conducteurs à valence contrôlée l'introduction d'un cation de valence plus faible dans le semi-conducteur du type *n* entraîne la disparition d'électrons quasi-libres ([7]). Ce phénomène peut être représenté par l'équation réactionnelle



$$\underset{\text{colorée}}{Al_2^{+++}O_{2,96}^{--}(e)_{0,08}^{-}} + x\,Zn^{++}O^{--} = \underset{\text{non colorée}}{Al_2^{+++}Zn_{0,08}^{+}Zn_{x-0,08}^{++}O_{2,96+x}^{--}}$$

qui traduit en même temps la disparition de la coloration malgré le déficit de l'échantillon en oxygène. Une oxydation ultérieure à 500° C produit de façon identique un gain de poids de 0,65 %. Enfin une longue désorption sous vide poussé conduit, par l'élimination du zinc, à de l'alumine noire.

Il apparaît ainsi qu'une alumine colorée, nettement non-stœchiométrique, puisse être préparée à condition de s'adresser à un oxyde d'aluminium amorphe.

([1]) S. J. GREGG, in *Surface phenomena in chemistry and biology*, p. 195, Pergamon Press, 1958.
([2]) S. J. TEICHNER et J. A. MORRISON, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1955, p. 961; S. J. TEICHNER, R. P. MARCELLINI et P. RUÉ, *Advances in Catalysis*, 9, 1957, p. 458.
([3]) F. D. RICHARDSON et J. H. JEFFES, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 1945, p. 261.
([4]) S. TEICHNER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 810 et 900.
([5]) B. IMELIK, M. V. MATHIEU, M. PRETTRE et S. TEICHNER, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 651.
([6]) J. GEBHARDT et K. HERRINGTON, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 120.
([7]) K. HAUFFE et A. C. VIERK, *Z. Physik Chem.*, 196, 1950, p. 160.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du gaz sulfhydrique sur le métavanadate de sodium.* Note (*) de MM. **Abel Buisine** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le gaz sulfhydrique agit sur le métavanadate de sodium en donnant le métadithiovanadate de sodium VS_2ONa, à l'exclusion du mono et du trithiosel. La vitesse de sulfuration varie exponentiellement avec la température.

On ne connaît, comme dérivé sulfuré du métavanadate, que le thiosel hydraté VS_3NH_4, $2\,H_2O$ ([1]). Locke ([2]) a montré l'action sulfurante de l'hydrogène sulfuré sur l'ortho- et le pyrovanadate de sodium; la mesure de l'augmentation de poids correspondrait à la substitution par le soufre de 3 et 5 atomes d'oxygène respectivement; par contre, la sulfuration du métavanadate n'est pas mentionnée. Nous avons repris l'étude systématique de ces réactions en nous attachant plus particulièrement au rôle de la température, et en contrôlant nos résultats par l'analyse chimique et radiocristallographique.

La sulfuration du métavanadate est réalisée dans un four maintenu à température constante et parcouru par un courant d'hydrogène sulfuré avec un débit de 1,5 l/h. Ce débit reste le même pour toute l'étude. La nacelle, contenant au départ le métavanadate de sodium, est pesée à intervalles réguliers, ce qui donne l'augmentation de poids en fonction du temps et, par conséquent, en fonction du volume de gaz sulfhydrique. La réaction s'accompagne d'un dégagement de vapeur d'eau.

Les résultats sont reportés sur le réseau de courbes (*fig.* 1), en ordonnées, les augmentations de poids ramenées à 1 mol-g de métavanadate de sodium, en abscisses, le temps en heures, chaque courbe correspondant à une température déterminée.

L'étude de ces courbes montre que la limite de la sulfuration reste la même quelle que soit la température choisie, et correspond exactement à la substitution de 2 atomes d'oxygène par du soufre. D'autre part, la sulfuration croît rapidement avec la température. La pente de la tangente à l'origine des courbes de la figure 1 représente la vitesse initiale de sulfu-

ration $(\partial\Delta p/\partial t)_0$. La figure 2, $\log(\partial\Delta p/\partial t)_0$ en fonction de la température montre que la vitesse varie exponentiellement avec la température.

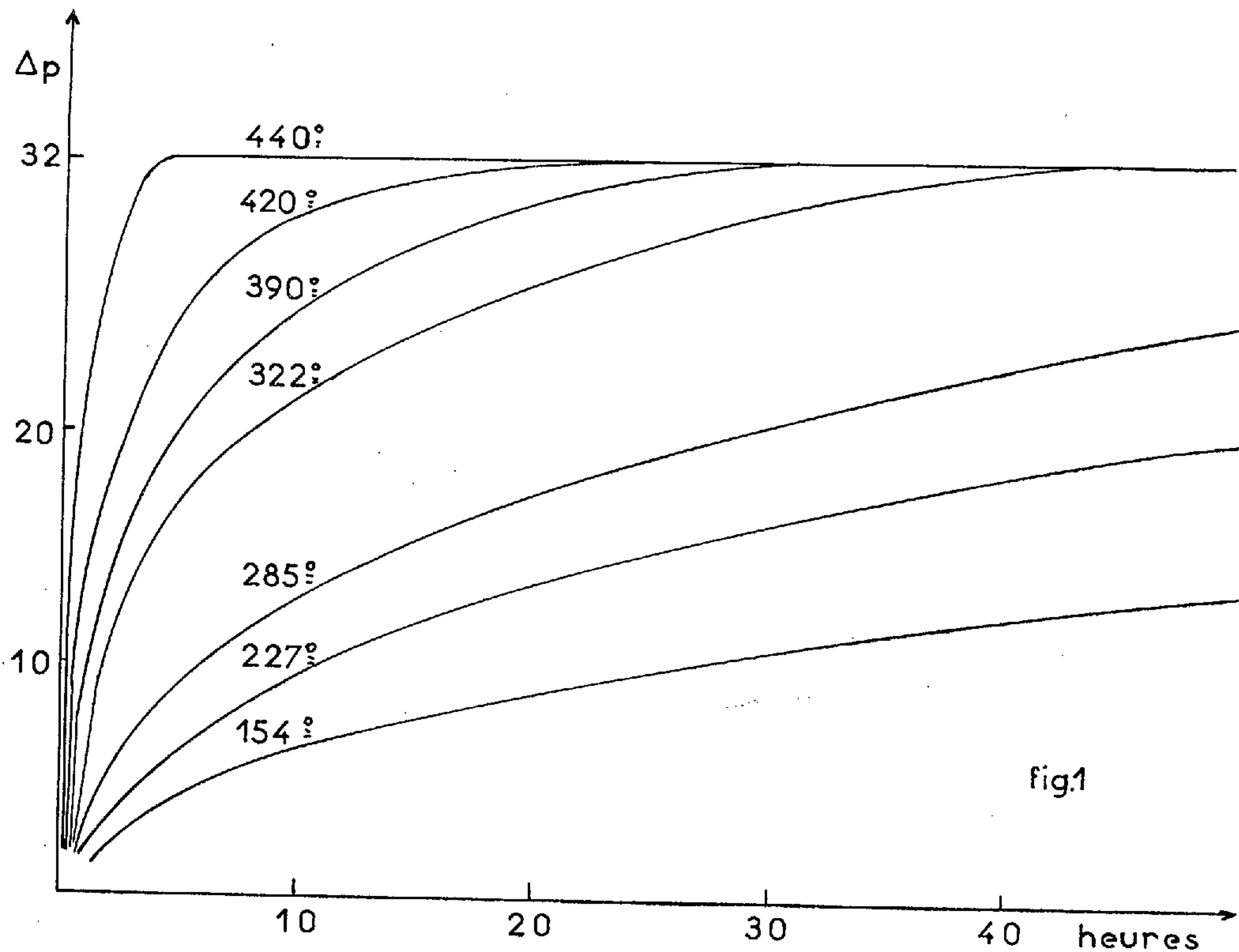


fig. 1

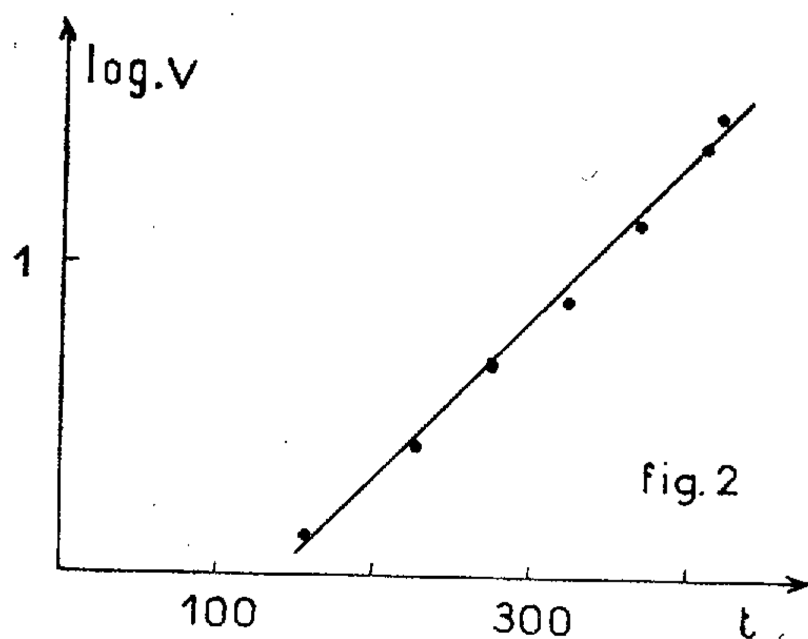


fig. 2

L'analyse chimique du résidu de sulfuration, portant sur le soufre et le vanadium, donne les résultats suivants :

	S %.	V %.
Calculé pour VS_2ONa	41,6	33,1
Trouvé sur le produit de sulfuration	41,5	33,4

Il s'agit du métadithiovanadate de sodium.

L'examen radiocristallographique indique que la sulfuration affecte les raies caractéristiques du métavanadate; celles-ci disparaissent complètement au terme de la réaction au profit d'un nouveau système de raies : celui du métadithiovanadate. De plus, ce sel possède des propriétés chimiques analogues à celles des autres thiovanadates connus, notamment sa solubilité dans l'eau avec forte hydrolyse et passage du vanadium à l'état tétravalent; l'attaque acide de la solution fraîchement préparée donne naissance à un précipité noir de sulfure.

En conclusion, la sulfuration par l'hydrogène sulfuré du métavanadate de sodium conduit exclusivement au métadithiovanadate VS_2ONa, sans passage intermédiaire par le monothiosel, ni substitution totale des oxygènes par le soufre, ce qui montre que deux oxygènes occupent une position particulière dans le métavanadate de sodium.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) FERNANDES, *Atti. Accad. Lincei*, 8, 1928, p. 234.

(2) LOCKE, *Amer. Chem. J.*, 20, 1898, p. 373.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse d'acétals β-acétyléniques, et sur leur hydrogénation en acétals cis-β-éthyléniques.* Note de MM. **Marc Henri Durand** et **Léon Piaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du bromacétal sur les dérivés lithiés des carbures acétyléniques, au sein du dioxanne bouillant, permet d'obtenir les diéthylacétals des aldéhydes β-acétyléniques, $R-C{\equiv}C-CH_2-CH(O-C_2H_5)_2$, identifiés par hydrogénation en acétals saturés. Par semi-hydrogénation, on a pu parvenir aux acétals cis-β-éthyléniques correspondants.

Les aldéhydes β-acétyléniques ont été peu étudiés jusqu'ici (1), et ceux d'entre eux qui ont été isolés à l'état libre par Herbertz (2) se sont montrés particulièrement altérables, se résinifiant rapidement.

Les éthers-oxydes des énols correspondants, ou éthoxy-1 ènes-1 ynes-3 $R-C{\equiv}C-CH{=}CH-OC_2H_5$ sont mieux connus : le plus simple, l'éthoxybuténype dérivé du β-butynal $CH{\equiv}C-CH_2-CHO$, a été découvert par Viguier (3) en faisant agir la potasse fondue, vers 180°, sur le diéthylacétal de l'α-butynal ou aldéhyde tétrolique.

Il s'agit là d'une véritable transposition de Favorsky, que nous avons pu généraliser sur quelques homologues non ramifiés (4).

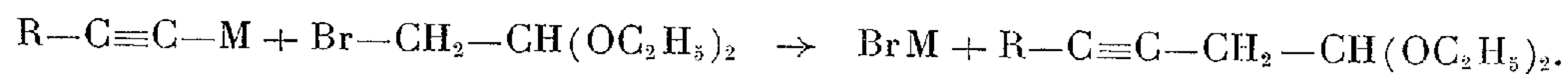
Une autre variante de cette transposition classique a été observée dès 1940 par A. E. Favorsky et P. A. Tikholomov (5), qui ont obtenu des aldéhydes

β-acétyléniques ramifiés (α-méthylsubstitués) en faisant agir le fluorure de bore sur certains époxydes α-acétyléniques et α-méthylsubstitués.

De son côté, Herbertz ([2]) a préparé le méthoxy-1 butène-1 yne-3 par addition d'alcool méthylique au diacétylène (butadiyne), et effectué la synthèse de quelques éthoxy-énynes homologues par action d'alcoylhalogènes sur le dérivé sodé de ce composé acétylénique vrai. C'est précisément par hydrolyse de ces composés qu'il a isolé les aldéhydes libres instables.

Le seul acétal β-acétylénique connu jusqu'à présent a été isolé par Wiemann et Chaperon ([6]) dans l'action de la potasse aqueuse sur l'acétal crotonique monobromé, méthode voisine de celle qui avait permis à Viguier ([3]) de préparer l'acétal de l'α-butynal, obtenu également à côté de son isomère par Wiemann et Chaperon. La séparation des deux isomères s'est avérée difficile et en est restée incomplète, mais leur identification a pu être précisée, notamment par emploi de la spectrographie Raman complétant l'étude chimique.

Nous avons tenté d'obtenir ces acétals β-acétyléniques par synthèse, en faisant réagir l'acétal diéthylique α-monobromé sur les dérivés métalliques des hydrocarbures acétyléniques, suivant l'équation de réaction :



$$R-C\equiv C-M + Br-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow BrM + R-C\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)_2.$$

Nous avons d'abord constaté que la réaction, essayée avec le dérivé sodé dans l'ammoniac liquide, n'avait pas lieu, conformément aux observations antérieures ([1]) qui ont montré que seuls les dérivés halogénés du type $R-CH_2-CH_2-X$, X étant l'halogène, étaient capables de réagir dans ces conditions.

Après plusieurs tentatives infructueuses, à des températures variées, dans des solvants et avec des dérivés métalliques également variés, nous avons constaté que la réaction se produisait, à condition d'opérer dans le dioxanne bouillant, avec le dérivé lithié du carbure, légèrement soluble dans ce solvant ([7]) et en présence d'une petite quantité de cuivre en poudre jouant vraisemblablement un rôle catalytique. Notre travail est actuellement terminé dans deux cas :

a. En partant du pentyne vrai, nous avons obtenu le diéthoxy-1.1 heptyne-3 : $C_3H_7-C\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$, soit $C_{11}H_{20}O_2$, $É_{16}$ 98°; n_D^{18} 1,4370; d_4^{18} 0,875; R. M. calculé 54,3; trouvé 54,9.

Analyse : calculé %, C 71,70; H 10,95, trouvé %, C 72,02; H 11,10.

Semicarbazone, F 137°.

L'hydrogénation catalytique, sur le nickel de Raney, à la pression atmosphérique et à la température ordinaire, a permis de fixer la quantité théorique (4 atomes d'hydrogène par molécule) et a conduit au diéthylacétal de l'heptanal, déjà décrit.

La semi-hydrogénation, faite avec le palladium selon Lindlar, dans les mêmes conditions expérimentales, nous a donné l'acétal β-éthylénique sous la

forme cis, diéthoxy-1.1 heptène : $C_3H_7-CH=CH-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$, soit $C_{11}H_{22}O_2$, $É_{15}$ 90-91°; n_{19}^{D} 1,4215; d_4^{19} 0,850; R. M. calculé 55,81; trouvé 55,83.

Analyse : calculé %, C 70,91; H 11,88; trouvé %, C 70,96; H 12,05.

b. A partir de l'hexyne-1, nous avons obtenu le diéthoxy-1.1 octyne-3, $C_4H_9-C\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$, soit $C_{12}H_{22}O_2$, $É_{0,2}$ 66-67°; $É_{16}$ 113-114°; n_{19}^{D} 1,4380; d_4^{19} 0,874; R. M. calculé 58,9; trouvé 59,4.

Analyse : calculé %, D 72,67; H 11,18; trouvé %, C 72,84; H 11,02.

L'hydrogénation totale au nickel de Raney, qui constitue un dosage approximatif de la triple liaison, a conduit au diéthylacétal de l'octanal, $C_7H_{15}-CH(OC_2H_5)_2$, identifié par passage aux dérivés cristallisés de l'aldéhyde : semicarbazone F 99° (au lieu de 98°), 2.4-D N P H F 105-106°.

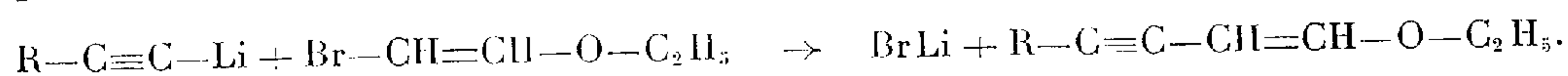
La semi-hydrogénation, avec le palladium de Lindlar, nous a permis d'obtenir l'acétal cis-β-éthylénique correspondant, ou diéthoxy-1.1 octène-3, $C_4H_9-CH=CH-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$, soit $C_{12}H_{24}O_2$, E_{16} 105-107°; n_{22}^{D} 1,427; d_4^{22} 0,846, d'où nous tirons : R. M. calculé 60,4; trouvé 60,8.

Analyse : calculé %, C 71,94; H 12,07; trouvé %, C 72,21; H 12,27.

L'étude spectrographique de ces composés a été faite, pour l'infrarouge, par M. Henry, du laboratoire de M. Barchewitz; pour l'effet Raman, seuls les acétals acétyléniques ont pu jusqu'ici être étudiés, avec l'aide de M. Gaudemar, du laboratoire de M. Prévost.

Ces études ont confirmé, dans l'ensemble, les constitutions envisagées, mais elles ont montré, notamment dans l'étude des fréquences voisines de 1600-1700 cm^{-1}, la présence dans les acétals β-acétyléniques d'une certaine proportion des éthoxyényness précédemment étudiés par nous (4), dont les raies principales ont été retrouvées à quelques cm^{-1} près. Étant donné l'intensité particulièrement forte de l'absorption et de la diffusion chez ces composés renfermant deux liaisons multiples conjuguées, la proportion présente ne doit pas dépasser 10 %, et le voisinage des points d'ébullition rend illusoire toute tentative de séparation par distillation. La présence de ces éthoxyénynes dans les acétals permet également de comprendre l'excès sur la théorie (10 % environ) observée lors de la mesure de la quantité d'hydrogène absorbé dans l'hydrogénation totale.

Il est vraisemblable que la présence de ces éthoxyénynes résulte du clivage bien connu du bromacétal en éther vinylique bromé $Br-CH=CH-O-C_2H_5$, lequel réagirait avec le dérivé métallique du carbure acétylénique pour donner précisément cet éthoxyényne suivant la réaction :


$$R-C\equiv C-Li + Br-CH=CH-O-C_2H_5 \rightarrow BrLi + R-C\equiv C-CH=CH-O-C_2H_5.$$

L'un de nous poursuit ces recherches, dans le double but de généraliser la réaction de synthèse des acétals β-acétyléniques, et d'utiliser leur semi-hydro-

génation en vue d'aboutir à un mode de préparation nouveau des aldéhydes β-éthyléniques encore peu connus.

(1) R. A. Raphaël, *Acetylenic Compounds in organic Synthesis*, London, 1955, p. 2 et 74.
(2) T. Herbertz, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 475.
(3) P. L. Viguier, *Ann. Chim.*, 28, 1913, p. 433.
(4) M. H. Durand et L. Piaux, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1055.
(5) A. E. Favorsky et P. A. Tikholomov, *J. Gen. Chem. Moscow*, 10, 1940, p. 1501.
(6) J. Wiemann et M. Chaperon, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2332.
(7) B. B. Elsner et P. F. M. Paul, *J. Chem. Soc. London*, 1951, p. 893.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B.*, n° 3, 12, *rue Cuvier, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Grillage de la chalcosine.*
Note (*) de M. **Jean Orrit**, transmise par M. Louis Royer.

La courbe thermodifférentielle d'analyse du grillage de la chalcosine est voisine de celle du grillage de la pyrite (*fig.* 1). L'existence du crochet GHI sur le seul diagramme de la chalcosine permet de distinguer les deux substances.

Les conditions expérimentales ont évidemment une grande influence sur l'allure des courbes. Seule une ventilation suffisante de la masse permet d'obtenir des résultats reproductibles (débit d'air 10 ml/s à travers 80 mg de chalcosine diluée dans 200 mg Al_2O_3, grains : 0,5 mm). Ce sont les conditions de réalisation de la courbe de la figure 1 dont nous allons étudier les diverses parties.

Partie AB *de la courbe* (450-490°). — Elle marque la réaction exothermique brusque due à l'action de l'oxygène de l'air et peut s'interpréter de deux façons différentes :

1° la chalcosine donne par oxydation : SO_2 + oxydes de cuivre, principalement Cu_2O;

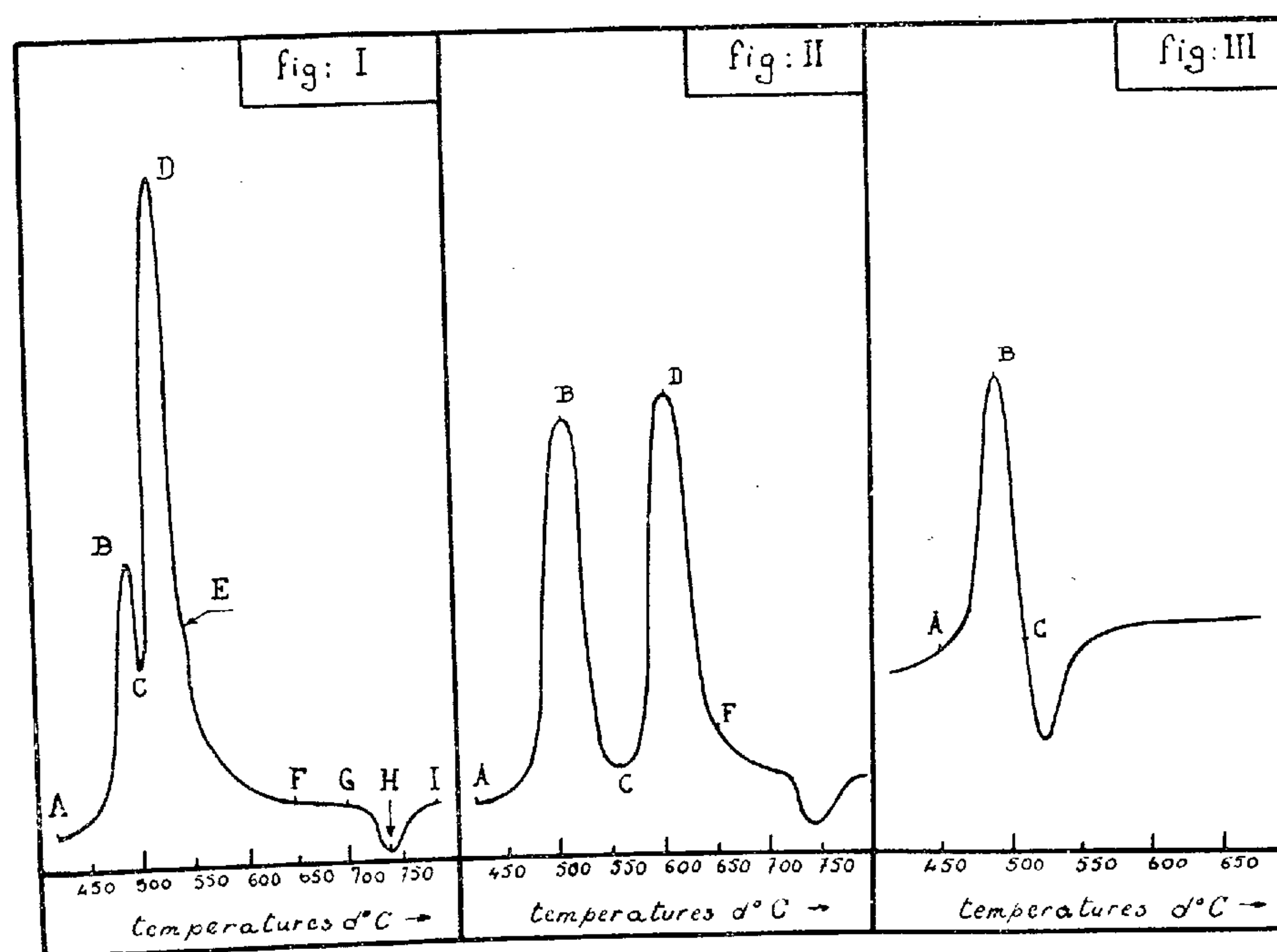
2° il y a fixation d'oxygène et formation de sulfates de cuivre.

Dans les conditions normales de l'expérience citées plus haut, la première hypothèse est à rejeter : un appareil à dosage continu (1) de SO_2 par absorption sur amiante sodée n'accuse pratiquement pas de dégagement d'anhydride sulfureux. L'apparition de SO_2 dans les gaz de grillage n'a lieu que vers 510-520°, soit après le point B, sauf si le débit d'air est fortement accru : pour 20-25 ml/s, du SO_2 est en effet fixé par l'amiante sodée avant le point B.

Par ailleurs, le grillage d'un échantillon de Cu_2S à la thermobalance se traduit par une augmentation de poids qu'on peut expliquer par la formation simultanée de Cu_2O, SO_4Cu et SO_3, $2CuO$ (2).

Il est donc logique de penser que la partie AB correspond à une fixation d'oxygène sous forme d'oxydes et de sulfates de cuivre dont nous avons pu préciser le rôle, grâce à l'étude des autres parties de la courbe.

Partie BC *de la courbe* (490-510°). — En B, la réaction s'arrête et le retour à l'équilibre thermique s'établit. Cela paraît dû à la formation d'une couche superficielle sur la chalcosine, assez résistante pour entraver l'action de l'air sur le sulfure. Au microscope, en effet, on distingue, sur les grains de chalcosine, une croûte brunâtre et terne qu'on peut écailler facilement. La chalcosine indique dans cette couche une proportion importante de



sulfates. La proportion de ces corps dépend pour une large part des impuretés contenues dans la chalcosine. Le fer en catalyse la sulfatation ([4]).

Des chalcosines ont été préparées au laboratoire et des éléments de valences variables comme le chrome et manganèse incorporés en faibles quantités (1 %) produisent le même effet que le fer. En fait, le grillage de telles chalcosines montre un crochet BC très accentué (*fig.* 3).

Si au point C on remplace l'air par de l'azote, on constate qu'une réaction endothermique se produit et le crochet qu'elle provoque sur la courbe thermodifférentielle s'étale sur 40° environ (*fig.* 3). Il semble que Cu_2S soit partiellement attaqué par les sulfates basiques et le $CuSO_4$ avec dégagement de SO_2. Un tel dégagement est susceptible de faire éclater la couche protectrice et de permettre ainsi la continuation de l'attaque de Cu_2S par l'air.

Partie CD *de la courbe* (510-530°). — La chalcosine brûle avec violence. La réaction est très exothermique. Mais l'appareil à dosage continu de SO_2 dans les gaz de grillage montre que du SO_2 est fixé par la masse en cours d'oxydation, peut-être sous forme de sulfates basiques. On obtient surtout Cu_2O comme produit de grillage [5]. Les rayons X montrent, en effet, les raies de Cu_2O, de sulfates basiques et celles, très faibles, de la chalcosine et de la ténorite.

Partie DEF *de la courbe* (530-700°). — Le retour à l'équilibre thermique du creuset s'amorce, et la légère inflexion qui apparaît en E est due à une combustion de grains de chalcosine résiduelle bien protégés de l'air. En effet, si après le point D, le courant d'air est remplacé par un courant d'azote, l'inflexion en E ne se produit plus. On peut rendre l'inflexion E bien visible. Il suffit de choisir une chalcosine en grains assez gros (tamis 40). Si la chalcosine est finement broyée, l'inflexion est pratiquement invisible.

Crochet GHI (700-780°). — Les sulfates formés pendant la première phase AB de fixation d'oxygène et la phase CD de combustion se décomposent et donnent $SO_2 + CuO$. Ceci est mis en évidence par l'appareil doseur de SO_2 dans les gaz de grillage. Vers 710°, on enregistre une brusque augmentation de poids du tube doseur. De plus, en I les raies de CuO subsistent seules dans le diagramme de rayons X.

En résumé, l'interprétation des courbes d'ATD nous conduit à admettre que la fixation d'oxygène dans une première phase se fait avec un faible dégagement de SO_2. Il semble que ce gaz soit absorbé par la matière soumise à l'expérience. Ceci explique la grande sensibilité de l'ATD aux conditions expérimentales d'oxygénation [6].

Le rôle joué par le film protecteur est aussi important que dans le cas de la pyrite. Ceci entraîne un arrêt de la réaction, puis sa reprise violente après une montée de température de l'ordre de 20° C. Enfin, les sulfates formés à partir de la chalcosine se dissocient avec un crochet endothermique caractéristique.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) R. Pulou, 78e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1953.

(2) L'existence du sulfate basique $SO_3, 2CuO$ est signalée par de nombreux auteurs [3], [4].

(3) A. Chrétien, *Cours Chimie générale*, Sorbonne, tome Cu, Ag, Au.

(4) Casafura et Dobovisek, *Rudarsko metalurcki. Sbor. Jugosl.*, 1956.

(5) J. Charrier, *Thèses Fac. Sc. Toulouse*, 1952.

(6) Swan et Collins, *Annual general Meeting*, Montréal, avril 1954.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique de l'épitaxie de l'or sur halogénures alcalins.* Note de M. **Pierre Conjeaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'orientation épitaxiale des couches minces d'or obtenues par évaporation sous vide sur NaCl, KCl, KBr dépend non seulement de la nature et de la température du support, mais aussi du nombre d'atomes métalliques qui le frappent par centimètre carré et par seconde. L'orientation globale de la couche est imposée par celle des germes formés au contact du support.

On sait, depuis les travaux de Bruck [1] qu'il est possible d'obtenir par vaporisation thermique sous vide, des dépôts épitaxialement orientés de métaux à structure cubique faces centrées sur des faces de clivage de chlorure de sodium, à condition toutefois que la température du support soit supérieure à une température critique, variable suivant les métaux de 100 à 500° C. L'orientation observée est alors l'orientation « parallèle ».

Parmi les nombreux travaux consacrés ultérieurement à ces épitaxies, signalons celui de Göttsche [2] qui a étendu les résultats de Bruck à différents supports d'halogénures alcalins et montré que la température critique d'orientation était d'autant plus basse que le paramètre de l'halogénure était plus élevé.

Certaines anomalies observées lors de l'étude de l'épitaxie de différents métaux sur halogénures alcalins [3] nous ont conduit à reprendre à notre tour ces travaux, en nous attachant à définir de façon plus précise les conditions de croissance du dépôt.

1. *Méthode expérimentale.* — Parmi les métaux à structure cubique faces centrées, nous avons choisi l'or, à la fois inoxydable et facile à vaporiser. Les évaporations étaient faites sous un vide d'environ 10^{-4} mm Hg à partir d'un filament de tungstène, chauffé électriquement. Les cristaux supports, faces (001) de NaCl, KCl, KBr obtenues par clivage de monocristaux synthétiques, étaient disposés sur un support chauffant, dont nous avons fait varier la température entre 25 et 550° C.

Un obturateur, actionné par un électroaimant, et disposé entre la source d'évaporation et les supports, permettait d'intercepter le jet atomique tant que celui-ci n'avait pas atteint son régime d'équilibre. Nous reviendrons ultérieurement sur l'intérêt de ce dispositif.

Les dépôts d'or étaient ensuite recouverts, toujours sous vide, d'une couche de carbone amorphe, puis après dissolution du support, recueillis sur grille métallique. Le dépôt de carbone a un double avantage :

1° il évite les distorsions de la couche, signalées par Goche et Wilman [4] qui se produisent lors de la dissolution du support;

2° il permet l'examen de couches d'or non cohérentes.

Nous nous sommes attaché, au cours de cette étude, à faire varier, outre la température et la nature du support, la température de la source d'évaporation et l'épaisseur des dépôts. Les couches minces ainsi obtenues ont été examinées successivement par diffraction et par microscopie électroniques. On trouvera dans cette Note uniquement les résultats obtenus par diffraction électronique. L'étude par microscopie électronique, effectuée en collaboration avec C. Sella fera l'objet d'une publication ultérieure.

2. *Influence des conditions de croissance et de la nature du support.* — 1° Les couches d'or présentent, outre l'orientation désordonnée, deux types principaux d'orientation :

A. Une orientation fibreuse : $(111)_{Au}//(001)_{support}$, avec prédominance de l'orientation azimuthale : $[1\bar{1}0]_{Au}//[110]_{support}$ ou $110]_{support}$.

B. L'orientation parallèle : $(001)_{Au}$ et $[110]_{Au}//(001_{support}$ et $[110]_{support}$.

On observe en outre, spécialement sur les diagrammes du type B, des taches supplémentaires d'intensité moindre, correspondant à des nœuds disposés à toutes les positions 1/3 et 2/3 des diagonales de cube du réseau réciproque. Les plus intenses s'interprètent aisément comme dues à des mâcles (111); les plus faibles résultent des défauts d'empilement consécutifs aux mâclages, et sont plus ou moins amplifiées par des réflexions secondaires.

2° On peut déterminer des températures critiques d'apparition T_A et T_B des orientations A et B ($T_A < T_B$). Contrairement aux résultats cités, ces températures ne sont pas constantes pour un support déterminé, mais croissent en fonction de la température de la source (métal à évaporer).

3° En bon accord avec les résultats de Göttsche, T_A et T_B sont d'autant plus faibles que le paramètre de la maille de l'halogénure est plus grand.

4° Afin de définir de façon plus précise l'influence de la température de la source, nous avons réussi, en augmentant le nombre des sources sur un même filament, à multiplier par dix, pour une même température, la vitesse d'évaporation. On constate ainsi que l'énergie cinétique moyenne des atomes se condensant sur le support ne joue qu'un rôle secondaire. Deux facteurs déterminent donc la nature de l'orientation : la température du support et le nombre d'atomes de métal qui viennent le frapper par centimètre carré et par seconde. Ce dernier résultat est à rapprocher des conclusions de Deicha ([5]) concernant l'influence de la sursaturation sur l'orientation dans les épitaxies obtenues à partir de solution.

5° Un certain nombre de dépôts ont été effectués en modifiant en cours de croissance les conditions de formation. Dans ce but, une couche initiale, d'épaisseur inférieure à 100 Å, était déposée dans des conditions telles que, par exemple, on n'obtienne que l'orientation B (haute température du support, faible vitesse d'évaporation); la couche finale, beaucoup plus

épaisse (500 Å) étant déposée dans les conditions de formation de l'orientation A (haute température, vitesse élevée) ou désordonnée (température ambiante, vitesse élevée).

L'orientation de ces couches était toujours celle correspondant aux conditions de formation du dépôt initial (dans l'exemple choisi, l'orientation B) montrant ainsi que l'orientation de l'ensemble du dépôt était déterminée par celle des germes formés lors des tous premiers stades de la condensation. On comprend ainsi la nécessité, pour mettre en évidence l'influence du nombre d'atomes par seconde frappant le support sur l'orientation, d'isoler les supports de la source lors de la montée en température de celle-ci. Et l'on conçoit qu'en l'absence d'une telle précaution, l'influence de ce facteur ait échappé à l'ensemble des expérimentateurs.

3. *Variations de l'orientation avec l'épaisseur.* — Nous avons pu, en de nombreux cas, comparer des dépôts d'épaisseur moyenne variant de 50 à 800 Å, préparés dans des conditions identiques. Les dépôts sont d'autant moins différenciés qu'ils sont plus minces; en particulier, quelles que soient leurs conditions de croissance, les couches d'épaisseur inférieure à 200 Å présentent toujours un mélange, bien qu'en proportion variable, des différents types d'orientation. Ce sont donc les germes les plus nombreux qui imposent leur structure au reste de la couche. On peut penser que la formation des mâcles est liée à la réorganisation structurale du dépôt en cours de croissance.

4. *Conclusions.* — On peut, à la suite de ces expériences, concevoir de la façon suivante le mécanisme de formation des dépôts épitaxiques d'or sur halogénures alcalins :

1° des germes d'orientation variée se forment à la surface du support; lorsqu'il y a orientation azimuthale, les directions [110] du support et du dépôt se déposent parallèlement;

2° la fréquence des orientations est déterminée par la nature de l'halogénure et les conditions de formation (température du support et nombre d'atomes le frappant par centimètre carré et par seconde);

3° l'orientation ultérieure de la couche ne dépend plus que de la fréquence de ces germes, les plus nombreux imposant leur orientation à l'ensemble du dépôt.

Des expériences similaires, effectuées avec les métaux suivants : Al, Ti, Be, Sb sur les mêmes supports portent à croire que ce mécanisme est commun à toutes les croissances épitaxiales effectuées par évaporation sous vide de métaux sur supports ioniques.

(1) L. BRUCK, *Ann. Phys.*, 26, 1936, p. 233.
(2) H. GÖTTSCHE, *Z. Naturf.*, 11 *a*, 1956, p. 55.

(3) P. Conjeaud, *Réactions superficielles sur les métaux*, Réunion de la Société de Chimie physique, 1956.

(4) O. Goche et H. Wilman, *Proc. Phys. Soc.*, 51, 1939, p. 625.

(5) G. Deicha, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1155.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie et la Paléogéographie du Crétacé des Hauts Plateaux méridionaux marocains.* Note (*) de M. **René Medioni**, présentée par M. Paul Fallot.

Ce Crétacé comprend les termes classiques du Maroc oriental. Les variations d'épaisseur et de faciès (résultats de sondages), permettent maintenant de préciser la limite nord de la mer cénomano-turonienne dans cette région et la fermeture vers l'Est du golfe sénonien.

Le Crétacé des Hauts Plateaux méridionaux comprend les termes suivants :

1° Conglomérats et grès infracénomaniens discordants sur les calcaires et dolomies bajociens, ou sur les marnes et calcaires du Bathonien. Les conglomérats comportent essentiellement des galets de Jurassique souvent de petite taille. Les teintes rouges, jaunes ou orangées, y prédominent. Les grès brun-rouge qui leur succèdent le plus souvent présentent fréquemment une stratification entrecroisée. La partie supérieure de la série varie localement : grès passant à des calcaires gris (Chebka Tioudadine, Tebouttet), bancs siliceux (Foum Aggaï), marnes blanches à gypse (Mers el Kheïmer). Cet ensemble, d'une puissance très variable (jusqu'à 200 m dans la région de Tebouttet) paraît stérile.

2° Marnes bariolées à gypse : caractéristiques du Cénomanien du Maroc Oriental (1), elles comportent, dans les Hauts Plateaux, plusieurs intercalations gréseuses et calcaires; l'une d'elles située dans la moitié inférieure de la série, et d'une constance remarquable dans toute la région, a fourni localement (Harchaïa, bordure est du dôme de Tendrara) des empreintes de Gastéropodes et des dents de Pycnodontes, déterminées par M. C. Arambourg.

3° Calcaires blancs, siliceux, du Cénomano-turonien se subdivisant en trois barres principales. A la Chebka Tioudadine, la première, du Cénomanien supérieur, m'a fourni entre autres *Typocidaris cenomanensis* Cott., *Hemiaster* sp., *Plicatula auressensis* Coqu., *Pecten virgatus* Nils., *Exogyra flabellata* Goldf., *Nerinea* cf. *monilifera* d'Orb., *Apricardia* cf. *archiaci* d'Orb. et des Radiolitidés. Les deux autres ne contiennent que des débris d'Huîtres et d'*Ictyosarcolithes*. Du Sud-Est au Nord et au Nord-Est, on assiste à une rapide diminution de l'épaisseur des marnes cénomaniennes, et des calcaires cénomano-turoniens. Ainsi, de 150 à 200 m à

la Chebka Tioudadine, ce complexe se réduit à 50 m, au Nif el Ogab et à 30 ou 40 m à Tendrara. Au Sud de la Chebka Guelib en Naâm, les calcaires cénomano-turoniens font complètement défaut. En légère discordance sur le Jurassique y reposent quelques mètres d'argiles rouges, contenant un petit banc à Gastéropodes et représentant un Mésocrétacé très réduit surmonté par un banc de calcaires marneux déjà sénoniens ([2]). On a donc là un jalon de la limite septentrionale de la transgression cénomanienne.

4° Le Sénonien, peu fossilifère, présente des variations intéressantes. Dans le vaste synclinal compris entre le Foum Aggaï, Matarka et l'Oued Mharoug, en concordance sur le Cénomano-turonien, s'observent de bas en haut :

a. Marnes rouges admettant plusieurs intercalations calcaires ou gréseuses jaunes sans fossiles; elles diminuent notablement d'épaisseur du Sud-Ouest au Nord-Est;

b. Calcaires jaunes à petites Huîtres et Bryozoaires;

c. Marnes jaunes renfermant des bancs calcaires à Bryozoaires, débris d'Oursins, Pectinidés et pinces de Crustacés; dans leurs niveaux inférieurs, elles comportent des nodules de calcédoine, et des passées rouges à leur partie supérieure.

Les termes *b* et *c* correspondent respectivement aux termes 5° et 6° (Santonien) du Crétacé décrit par G. Choubert dans l'Atlas oriental et le Rekkame ([1]).

Au jebel Mharoug, les niveaux supérieurs de la série marno-calcaire *c* passent à des argiles rouges et vertes à gypse, qui supportent des couches rouges stériles, épaisses de 100 m. Plus à l'Est, à la Gara Tendrara et à la Chebka Guelib en Naâm, l'ensemble de la série *b-c* se fractionne respectivement en trois et deux intercalations marines, très réduites, comprises dans une épaisse série rouge et séparées par des lits de marnes rouges à gypse. Vers le Sud, à Gadet el Beïd et au Chott Tigri, le Sénonien est entièrement à l'état d'argiles et de grès rouges.

5° Le terme qui couronne habituellement la série sénonienne n'appartient plus au Crétacé. C'est une triple dalle de calcaires lacustres blancs à silex. Au Rachiouat et à l'Est de l'oued Mharoug, ils reposent directement sur le terme *c* du Sénonien. Au jebel Mharoug, à la Gara Tendrara, au Guelib en Naâm et à Gadet el Beïd, on les trouve au sommet des couches rouges sénoniennes.

Cette formation est stérile sauf quelques Characées (Rachiouat). Sa discordance sur le Crétacé prouve qu'elle est postérieure à la phase orogénique éocène, et qu'on doit, comme son homologue de la moyenne Moulouya, la rapporter à l'Oligocène.

Les énormes conglomérats du jebel Lakhdar, à la lisière méridionale

des Hauts Plateaux, qui reposent sur les couches rouges du Tigri, pourraient être hypothétiquement considérés comme son équivalent détritique.

Malgré la grande extension des terrains récents sur les Hauts Plateaux, il existe suffisamment de données pour reconstituer au moins schématiquement la paléogéographie de ce secteur pendant le Crétacé.

Après le démantèlement des premiers reliefs de la phase antécénomanienne, s'installa au Cénomanien moyen, un régime lagunaire interrompu par quelques pulsations marines. Au Cénomanien supérieur, une transgression plus franche, mais maintenant des conditions néritiques, s'étendit sur la presque totalité des Hauts Plateaux méridionaux. Pour G. Choubert (3), le rivage septentrional passait dans la partie nord du Rekkame, et un peu au Nord de Matarka. Il semble aussi certain que la mer n'a pas atteint l'emplacement actuel des Trarit. Des sondages hydrogéologiques, les déblais d'un puits situé à 15 km au Nord de Tendrara et creusé dans des terrains sous-jacents au calcaire à silex, attestent encore la présence de Cénomano-turonien à 10 ou 15 km au Sud des Trarit. Comme nous l'avons déjà vu, le rivage mésocrétacé devait passer juste au Sud de l'actuel Guelib en Naâm.

A la fin du Turonien, une régression générale fut suivie d'une accumulation de dépôts rouges. Ce retrait de la mer, comme dans le reste du Maroc (4) n'a pas été accompagné de mouvements susceptibles de se traduire par une discordance. Probablement au Santonien, une nouvelle transgression envahit la région déjà submergée au Cénomano-turonien, mais en se restreignant vers l'Est, à un golfe dont le rivage passait aux Trarit, à Tendrara et à Bel Rhiada. D'ailleurs, à l'Est du jebel Mharoug, des épisodes lagunaires fractionnaient déjà cette transgression en deux ou trois pulsations marines. Localement cependant (Guelib en Naâm), la mer santonienne a pu dépasser quelque peu la ligne de rivage cénomano-turonienne.

A l'Ouest de l'oued Mharoug, la mer dut subsister encore un certain temps, alors que, probablement à la fin du Santonien, elle se retira de toute la partie orientale du pays, qui évolua en régime continental jusqu'à la fin du Secondaire.

Enfin, après avoir assez faiblement ressenti les mouvements de la phase atlasique éocène, une grande partie de la région fut, vraisemblablement à l'Oligocène, soumise à un régime lacustre.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) G. Choubert, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 209.

(2) Sur la carte géologique du Maroc au 1 500 000e (feuille Oujda) la Chebka Guelib en Naâm a été figurée en Cénomanien et Cénomano-turonien. Au cours d'une tournée avec G. Choubert et A. Faure-Muret, il nous est apparu qu'il s'agissait en réalité de terrains plus récents, ce que je précise d'ailleurs plus loin.

([3]) G. Choubert, *Volume Jub. Soc. Sc. Nat. du Maroc*, 1948, p. 307-329.
([4]) G. Choubert et H. Salvan, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, 2, n° 74, 1949, p. 23.

(*Service Géologique du Maroc.*)

STRATIGRAPHIE. — *Observations sur le Burdigalien du bassin de Valréas (Drôme-Vaucluse).* Note de M. **Gérard Demarcq**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A la périphérie du bassin miocène de Valréas-Visan, le Burdigalien affleure largement dans la région de Grignan, et notamment de Montbrison à Bollène. Il montre là trois types de faciès : des sables calcareux verdâtres plus ou moins meubles; des marnes calcaires gris clair; des calcaires molassiques zoogènes.

Ces trois faciès se trouvent superposés classiquement dans les environs de Chantemerle et de Saint-Restitut. D'abord décrits par Fontannes ([1]), ces terrains furent répartis stratigraphiquement par Ch. Depéret ([2]) en deux sous-étages : l'un, inférieur, de sables verdâtres; l'autre, supérieur, les marne et molasse calcaires. Dans la Basse-Provence, Ch. Combaluzier ([3]) et D. Mongin ([4]) ont poursuivi leurs recherches dans ce sens.

En fait, l'examen détaillé des relations latérales et verticales de ces faciès, ainsi que l'étude critique de leurs *Pecten* « caractéristiques », inciteraient à ne plus retenir cette distinction. La répartition géographique et les passages latéraux de ces faciès montrent, par contre, que ces derniers sont liés à des conditions sédimentologiques bien définies localement, en relation étroite avec la nature du substratum. Celui-ci, façonné par les plissements alpins antémiocènes, offrait à la transgression de la mer burdigalienne deux types de surfaces : l'un, dur, calcaire, donnant des côtes hautes et avancées, ainsi que des hauts-fonds; l'autre, meuble sablo-marneux, donnant des côtes basses, ainsi que des fonds faciles à affouiller.

Par exemple, dans la région de Chantemerle, suivant une surface correspondant exactement à un substratum de marnes sableuses stampiennes et surtout de sables meubles albiens, le Burdigalien est très détritique, avec souvent à la base des galets de silex verdis (sables de Chantemerle), et cela sur une épaisseur de près de 50 m. On observe au-dessus les marnes et les calcaires zoogènes, ou ces derniers seuls.

Sur la plate-forme des calcaires aquitaniens de la région de Salles, la sédimentation, à l'écart des bas-fonds détritiques, commence d'emblée par le faciès marneux (marnes de Salles), après une phase d'érosion sous-marine (lithophages). On observe au-dessus les calcaires zoogènes.

Dans la région de Montségur, constituée par les calcaires et calcaires gréseux compacts du Crétacé supérieur, et formant une sorte de haut-

fond, reposent directement les calcaires zoogènes (« molasse » de Saint-Paul-Trois-Châteaux), succédant également à une phase d'érosion sous-marine (lithophages) et l'épaisseur est réduite à 10 m.

Au Sud de Clansayes, à l'Est de Saint-Restitut, on assiste au passage latéral de ces formations : le faciès marneux aminci devient hétérogène (soit plus détritique, soit plus zoogène) et se termine en biseau vers l'Est; sous lui le faciès détritique, moins épais, passe à une molasse détritique intermédiaire à bancs durs et rejoint ainsi le faciès de calcaire zoogène de la partie supérieure. De même, à l'Est de Salles, le faciès des sables de Chantemerle prend progressivement l'aspect d'une molasse détritique en direction de l'Ouest, s'amincit et finit par disparaître sous le niveau des marnes de Salles qui, à l'inverse, apparaissent et se développent progressivement : de sorte que, sur la basse plate-forme des calcaires aquitaniens de Salles, le Burdigalien est constitué seulement des marnes et de calcaires zoogènes.

Un facteur important est intervenu dans la sédimentation de ce Burdigalien : c'est l'existence de courants violents : affouillement et remaniement des fonds meubles, étalage vers le Nord-Ouest des faciès détritiques (phénomène particulièrement net en direction de Réauville), stratification entrecroisée, fossiles brisés et roulés, surface d'érosion sous-marine sur les hauts-fonds.

Au point de vue paléontologique, il importe, avant de rechercher des critères définitifs, d'étudier de façon critique la répartition verticale des *Pecten* prétendus caractéristiques, et ceci, non point à l'échelle d'une région limitée, mais au minimum à celle de l'ensemble du bassin rhodanien. On s'aperçoit alors que le *Pecten subbenedictus* et le *Pecten prescabriusculus*, considérés, surtout le second, comme caractéristiques « du sous-étage Burdigalien supérieur », se rencontrent également dans les faciès détritiques de la partie inférieure : le premier dans les Alpilles, la Montagnette, vers Forcalquier; le second, près de Saint-Restitut. D'autres, servant également de repères au sein du Burdigalien (*P. tournali*, *P. pavonaceus*; et il en serait de même pour la *Scutella paulensis*), sont en certains points trouvés hors de leur « niveau ». Enfin, la plupart ne sont fréquents ou présents que dans une province très localisée. Beaucoup obéissent à un lent phénomène de migration à partir de la mésogée vers le Nord ([5]), étalé de l'Aquitanien à l'Helvétien.

Le Burdigalien apparaît donc dans le bassin de Valréas comme une période transitoire, mais d'une seule venue, inaugurant le fonctionnement du sillon périalpin miocène : variété des faciès, influence lithologique et structurale du substratum, courants sous-marins, sédimentation peu épaisse, fréquence des faciès marno-calcaires et zoogènes.

Son individualité dans cette région est nettement marquée par rapport

au Vindobonien, tant au point de vue faunique qu'au point de vue cycle sédimentaire. Étendus sur une large surface, les faciès plus épais et plus détritiques de ce dernier caractérisent essentiellement une période de remplissage et de subsidence générale. Il reste toutefois à étudier pour l'ensemble de la vallée du Rhône les variations, les limites et les rapports que présentent, séparément et entre elles, les formations de ces deux étages.

(1) F. Fontannes, *Études stratigraphiques et paléontologiques pour servir à l'histoire de la période tertiaire dans le bassin du Rhône*, II, 1876; III, 1878; VII, 1881.

(2) Ch. Depéret, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 21, 1893.

(3) Ch. Combaluzier, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, n° 182, 35, 1932.

(4) D. Mongin, *Révision stratigraphique du Burdigalien de Basse-Provence* (*Thèse*, Marseille, 1948).

(5) J. Roger, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, n° 40.

(Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Relations réciproques entre dolomitisation et fraction silicatée des roches carbonatées : influence de la fraction silicatée sur la dolomitisation.* Note (*) de Mme **Catherine Akermann**, MM. **Olivier de Charpal** et **Lucien Montadert**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le cas de dolomie « secondaire », il existe une relation entre la teneur en silicates fins du calcaire originel et la dimension des grains de dolomite.

L'influence de la dolomitisation sur la fraction silicatée a été étudiée dans une Note précédente (1).

Cette nouvelle étude porte sur l'examen de 98 échantillons de dolomies de terrain d'âges et d'origines divers (Dévonien, Trias alpin, Hettangien, Bathonien, Jurassique supérieur et Néocomien). Les unes sont épigéniques, c'est-à-dire qu'elles proviennent de la transformation d'un calcaire originel dont la structure peut, dans certains cas, être conservée (structure oolithique). Les autres, nous le verrons plus loin, qui groupent des formes extrêmement fines, peuvent être considérées comme primaires, c'est-à-dire formées par précipitation directe du minéral dolomite.

Méthodes. — Sur chaque exemplaire de dolomie, nous avons fait :

1° des dosages par spectrométrie d'émission à l'arc (2);

2° des granulométries sur lames minces par mensuration au micromètre et comptage de tous les cristaux de dolomite situés sur un même alignement (200 à 300 mesures); on a mesuré la distance entre deux faces parallèles de chaque cristal.

Ces granulométries ont d'abord été traduites graphiquement sous forme d'histogrammes et de courbes cumulatives, puis certains paramètres ont

été calculés, en particulier la moyenne arithmétique des tailles des grains (M. A.) et la déviation standard reportés sur la figure 1.

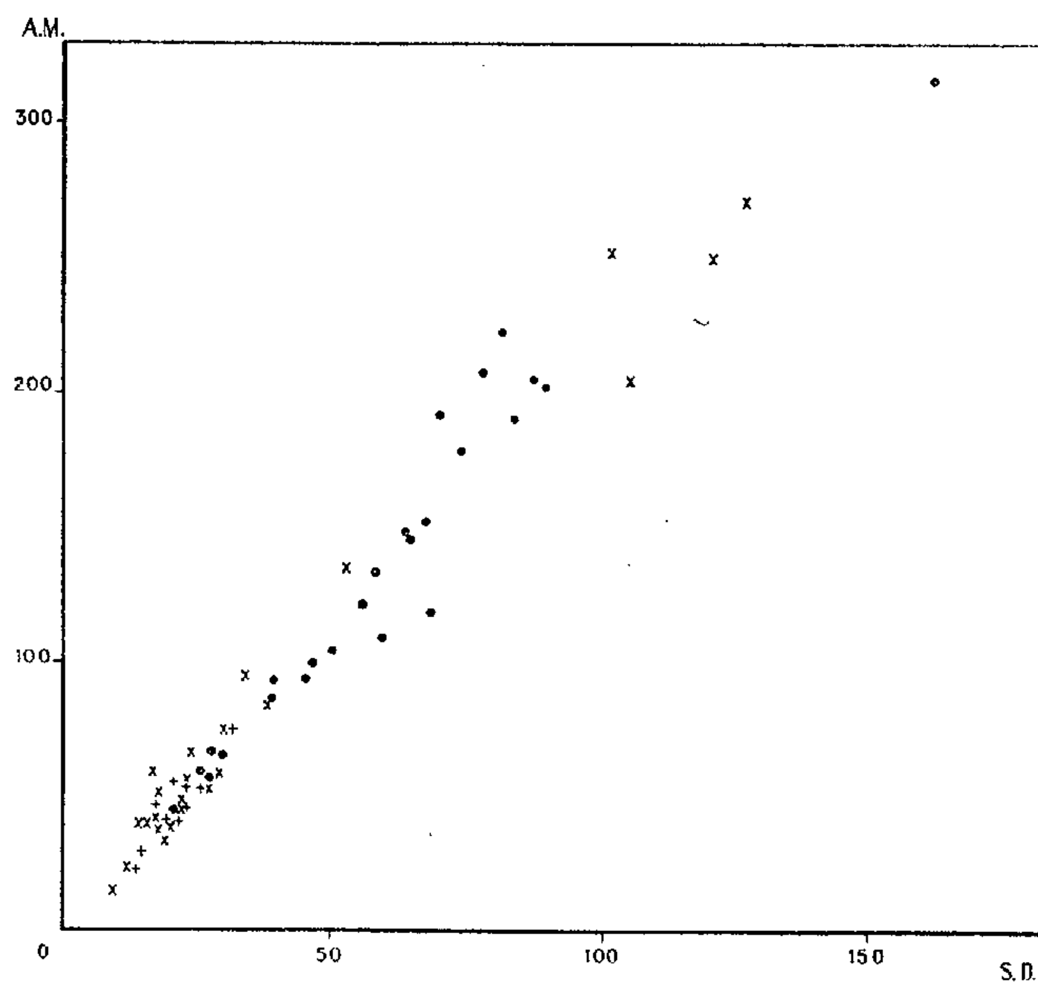


Fig. 1. — Déviation standard en fonction de la moyenne arithmétique M. A. de la taille des grains de dolomite.
×, échantillons de la Garde (Basses-Alpes); points, échantillons de Robion (Basses-Alpes); +, échantillons de Caucanas et Sumène (Hérault).

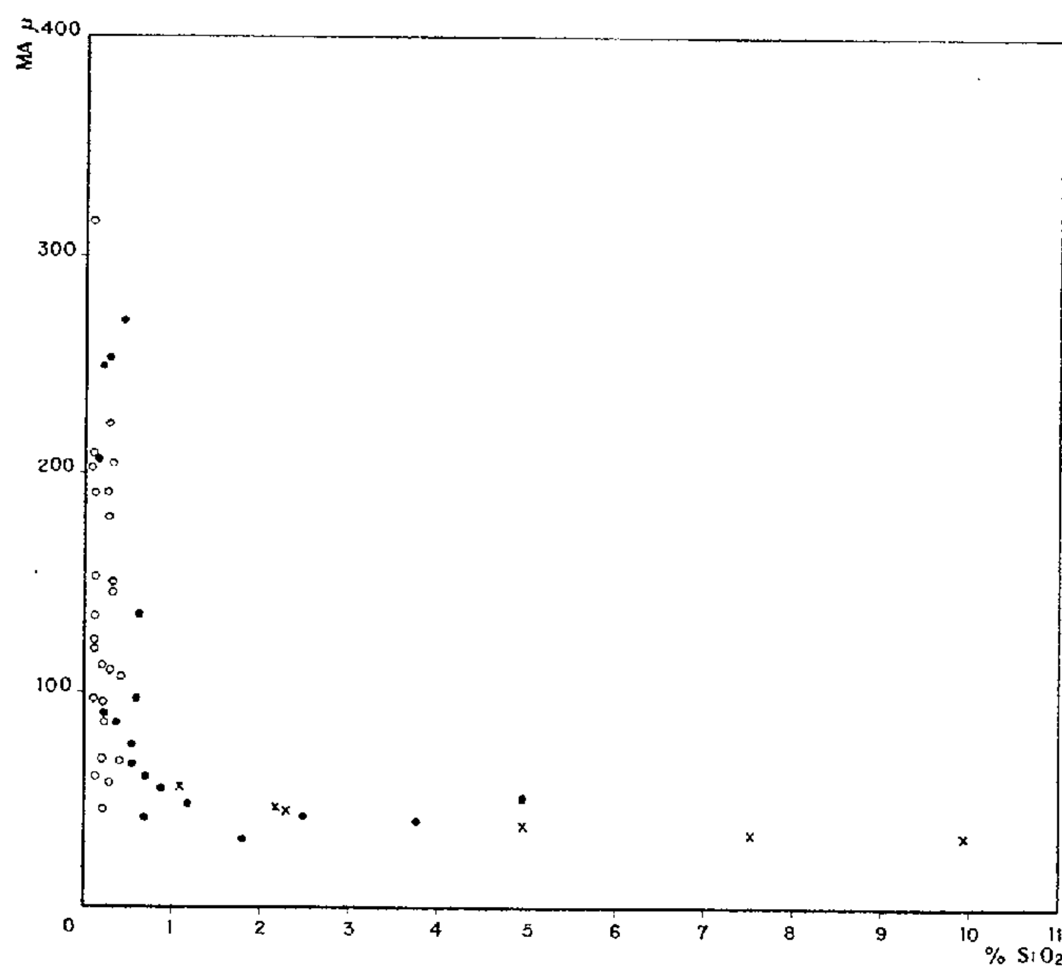


Fig. 2. — Relation entre la moyenne arithmétique des tailles des grains de dolomite M. A. en microns et la teneur en SiO_2.
Points, échantillons du Roc de Castellane (Basses-Alpes); croix, échantillons de la Garde (Basses-Alpes); cercles, échantillons de Robion (Basses-Alpes).

Résultats. — Dans une Note antérieure nous avons mis en évidence des rapports chimiques entre silicates et dolomie. Nous avons constaté, pour les échantillons étudiés, que la phase silicatée insoluble peut être rapportée presque uniquement à des minéraux argileux lorsque la teneur globale en insolubles des dolomies est faible (moins de 6 à 7 %); quand la teneur globale augmente la phase silicatée est exprimée en minéraux argileux et quartz très fin.

Il nous est apparu qu'il existe une relation entre la teneur en silice et la moyenne arithmétique des tailles des grains.

Le sens général de la relation est tel que les cristaux de dolomite sont d'autant plus gros que la teneur en silice est plus faible. L'ensemble des points exprimant cette relation est représenté sur la figure 2.

Il apparaît donc que la présence de minéraux silicatés dans le calcaire originel influence le mode de cristallisation suivant une loi qui n'est pas encore précisée.

Il semble que cette influence ne s'exerce que dans le cas d'une cristallisation secondaire de la dolomite en milieu calcaire; qu'elle n'existe pas dans le cas de certaines dolomies à grain fin supposées « primaires », c'est-à-dire formées par précipitation de la dolomite en milieu aqueux.

L'utilisation de ces résultats permettra peut-être de trouver un critère susceptible d'apporter une distinction entre dolomies primaires et dolomies secondaires dans les roches anciennes.

Une étude analogue sur des dolomies primaires est actuellement en cours. Son but est de trouver un critère distinctif entre les deux types de dolomie, basé sur l'utilisation des présents résultats.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) P. E. Rouge, O. de Charpal et L. Montadert, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 435.

(2) Dosages effectués dans les laboratoires du Cerchar.

(*Institut français du Pétrole, Division Sédimentologie et Département de Physique.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Détermination de l'épaisseur de glace en Terre Adélie.* Note (*) de M. **Bertrand Imbert**, présentée par M. André Danjon.

La détermination de l'épaisseur de glace du Continent Antarctique a été effectuée par la méthode sismique en 27 stations sur un profil de 480 km au Sud de la base Dumont d'Urville, en Terre Adélie. Le niveau du socle est en moyenne à — 40 m. La surface de glace a un profil elliptique et le frottement de la glace sur le fond décroît linéairement avec la distance à la côte.

Dans le cadre de l'Année Géophysique Internationale, nous avons effectué une série de mesures de l'épaisseur de la glace du Continent Antarc-

tique sur un profil de 480 km situé au Sud de la base française Dumont d'Urville (66° 40′ S, 140° 01′ E).

Ces mesures ont été effectuées par la méthode de réflexion sismique, du mois d'octobre 1957 au mois de janvier 1958. Nous disposions d'un laboratoire G-33 de la Southern Industrial Electronic et de 500 kg d'explosif.

Par des températures du névé inférieures à — 30° C, l'effet de guide d'onde des couches superficielles est particulièrement sensible et nous a obligé à effectuer la majorité des tirs dans des forages de 6 à 18 m. Les charges optimales n'ont pas dépassé 1 kg quelle que soit l'épaisseur mesurée.

On a utilisé généralement une distance de tir d'environ 100 m avec six géophones espacés de 10 m et placés à 50 cm de profondeur pour éviter l'action du vent.

Pendant ce raid, un total de 75 tirs a permis d'occuper 27 stations, soit en moyenne, une station tous les 18 km.

En cas de réflexions multiples, nous avons choisi pour définir l'épaisseur de glace la première arrivée même si celle-ci n'a pas la plus grande amplitude. Dans plusieurs cas, des réflexions successives montrent l'existence d'un milieu intermédiaire entre la glace et la roche.

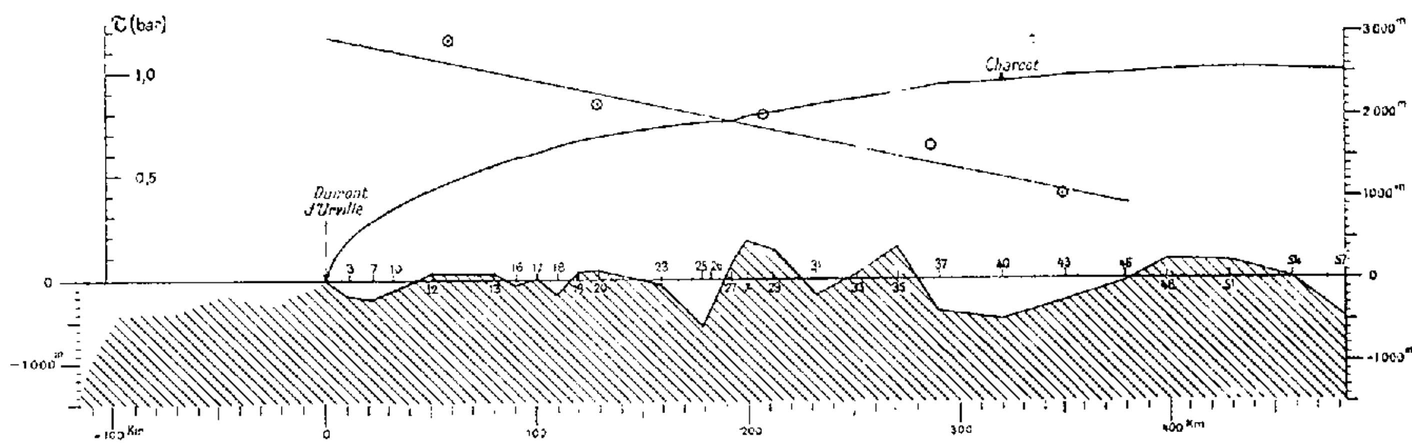
La vitesse des ondes longitudinales a été déterminée de deux façons :

1° Dans les couches superficielles, des tirs de réfraction à courte distance [1], [2] ont permis d'obtenir une vitesse moyenne sur une tranche de 140 m tout en tenant compte de l'effet d'altitude.

2° Dans la glace, en l'absence de tir de réfraction à longue distance, l'incertitude est plus grande. A la station Charcot, directement sous les couches superficielles, la vitesse observée de 3 800 ± 15 m/s [2] est en bon accord avec les observations de Robin [3]. Cet auteur a étudié depuis la variation de la vitesse des ondes longitudinales en fonction de la température et de la pression et nous avons adopté ses conclusions prenant pour pression 200 atm et pour températures celles observées dans les forages. La vitesse utilisée a ainsi varié de 3 840 à 3 900 m/s tandis que la température observée en forage oscillait entre — 20 et — 43° C.

Les altitudes des points stationnés nous ont été communiqués par S. Emery et J. Gilbert. Elles ont été obtenues par nivellement barométrique avec deux appareils Wallace Tiernan. Pour la réduction des données, on a admis la formule de Laplace, en utilisant les températures de l'air libre au-dessus de la pellicule d'air froid, dont l'épaisseur a été estimée à 300 m en été. Pour ces températures comme pour le calcul des différences de pression et du gradient horizontal, on a utilisé les données de la base Dumont d'Urville (enregistrement de pression, radiosondage, radiovent) et de la station Charcot (enregistrement de pression). La correction de pellicule froide a été spécialement étudiée pour l'altitude de la station Charcot en

utilisant les radiosondages effectués à la station soviétique Vostok I. L'erreur commise est estimée à 15 m.



Les résultats sont rassemblés sur le tableau I et la figure ci-dessus.

N° balise et position.	τ (bar).	Distance à d'Urville (km).	Altitude (m).	Épaisseur glace (m).	Niveau socle (m).
B 3	–	17,7	505	714	—209
7	–	30,6	754	987	—233
10 (66°50′ S-139°15′ E)	1,09	38,6	880	1 015	—135
12		58,0	1 119	1 050	+ 69
15		86,9	1 392	1 320	+ 72
16		96,6	1 488	1 535	— 47
17	0,84	106,3	1 523	1 497	+ 26
18		115,9	1 610	1 792	—182
19		125,6	1 670	1 569	+101
20		135,2	1 744	1 633	+111
23		164,2	1 855	1 915	— 60
25	0,78	183,5	1 912	2 490	—578
26 (68°10′ S-139°20′ E)		186,8	1 932	2 333	—401
27		196,4	1 933	1 706	+227
x		202,9	1 988	1 536	+452
29		215,7	2 032	1 667	+365
31		235,1	2 141	2 316	—175
33	0,60	254,4	2 197	2 145	+ 52
35		273,7	2 270	1 870	+400
37		293,0	2 355	2 754	—399
40 [Charcot (69°22′, 5 S-139°01′E)]		322,0	2 400	2 890	—490
43	0,40	351,0	2 458	2 723	—265
46		380,0	2 500	2 538	— 38
48	–	399,3	2 524	2 274	+250
51	–	428,3	2 547	2 325	+222
54	–	457,2	2 527	2 487	+ 40
57 (70°47′ S-139°12′E)	–	483,0	2 509	2 992	—483

Le socle rocheux est presque horizontal (pentes inférieures à 4°) et se situe en moyenne à — 40 m.

Le profil de la surface de glace est représenté par un arc d'ellipse dont l'équation s'écrit :

$$\left[\frac{h}{2,68}\right]^2 + \left[\frac{550 - X}{550}\right]^2 = 1 \qquad (h \text{ et X en km}) \tag{1}$$

et dont le grand axe se trouve au niveau — 40 m. L'écart moyen entre le profil et l'ellipse (1) est de 26 m entre les balises 10 et 46, trajet sur lequel le cap suivi a été constant. D'autre part, la valeur du frottement de la glace sur le fond rocheux peut être obtenue par la relation classique :

$$\tau = \rho g h \frac{dh}{dx} \qquad (\rho g, \text{ masse spécifique de la glace}). \tag{2}$$

En différentiant la relation (1) on peut expliciter $h(dh/dx)$ qui n'est plus constant comme dans le cas d'une parabole mais fonction linéaire de X et l'on obtient en exprimant le frottement en bar :

$$\tau = -\frac{x}{470} + 1,17,$$

équation d'une droite portée sur la figure ci-contre.

Cette valeur du frottement déduite du profil de la surface de glace se retrouve en utilisant dans la relation (2) les épaisseurs fournies par les sondages séismiques et les pentes directement observées. Pour cela, nous avons pris la moyenne des observations sur des tranches de 70 km de longueur; les valeurs de τ ainsi obtenues suivent bien la loi de décroissance linéaire prévue.

Comme le laissent prévoir la théorie des glaciologues soviétiques Vialov et Shoumsky ([4]) ainsi que nos premiers résultats glaciologiques le profil elliptique observé en Terre Adélie pourrait être dû à la nette décroissance de l'accumulation vers l'intérieur contrairement à ce qui se passe dans la région du Groenland où J. P. Bourgoin a trouvé un profil parabolique ([5]).

(*) Séance du 19 janvier 1959.
([1]) B. IMBERT, *Ann. Géoph.*, 9, fasc. 1, 1953, p. 85.
([2]) R. SCHLICH, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1761.
([3]) G. ROBIN, *N. B. S. Sc. Res.*. 5, Oslo, 1958, p. 87.
([4]) S. S. VIALOV et P. A. SHOUMSKY, *Symp. Chamonix publ.*, 47, 1958, p. 266.
([5]) J. P. BOURGOIN, *Ann. Géoph.*, 2, fasc. 1, 1956, p. 75.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les variations de la teneur en acide ascorbique de quelques Phæophycées sous l'action de divers facteurs, spécialement de l'hydratation.* Note (*) de M. **PHILIPPE HAGENE**, présentée par M. Roger Heim.

En plus des facteurs écologiques habituels (insolation, etc.), la réhydratation rapide des algues appauvries en eau durant l'émersion est susceptible de provoquer des variations notables de la teneur en acide ascorbique.

Les algues étudiées ([1]) présentent dans leur thalle une teneur en acide ascorbique qui varie suivant l'espèce. Par exemple, le 4 mai 1958, les dosages étant effectués immédiatement après le prélèvement, les teneurs étaient : *Pelvetia canaliculata* : 289, *Fucus vesiculosus* : 414, *F. serratus* : 495 ([2]).

Dans le genre *Laminaria*, la différenciation morphologique est accompagnée d'une répartition plus différenciée de l'acide ascorbique. Chez *L. saccharina*, en avril, dans la lame, l'ordre décroissant des teneurs en acide ascorbique se présente ainsi : Bord ondulé de la lame (362), base (174), région médiane (162); et dans le reste du thalle, crampons anciens (286), crampons nouveaux (242), stipe *s. str.* (153). Dans l'ensemble de la plante, les crampons viennent immédiatement après le bord de la lame dans l'ordre des teneurs décroissantes.

Chez le *L. flexicaulis*, sensiblement moins riche dans toutes ses parties que le *L. saccharina*, la base de la lame (98) est plus riche que les divisions de celle-ci (93), mais les crampons anciens (197), stipe (159) et crampons nouveaux (103) contiennent de l'acide ascorbique à une concentration plus forte que la lame dans son ensemble.

Enfin, dans le *L. Cloustoni*, dont seule la lame a été étudiée, la base de celle-ci (38) était sensiblement plus riche que les divisions (29).

La richesse des crampons anciens en acide ascorbique chez les *L. saccharina* et les *flexicaulis* est remarquable.

Des dosages répétés de l'acide ascorbique dans le *Fucus serratus* ont montré des variations (de 523 à 353) dans lesquelles les facteurs du milieu marin jouent certainement un rôle, mais où interviennent aussi la durée d'émersion et les conditions atmosphériques (insolation, température, pluie). En l'absence d'observations météorologiques quotidiennes, il n'a pas été possible de mettre en évidence avec précision le rapport entre les variations du milieu et celles de la teneur en acide ascorbique.

Dans les autres algues étudiées, on observe des variations analogues de teneurs, dont les aptitudes particulières des espèces expliquent le non-parallélisme. Approximativement, dans le *Pelvetia*, la teneur est sensiblement entre la moitié et les trois quarts de celle du *F. vesiculosus*, et le *F. serratus* est un peu plus riche que le précédent. Les dosages ont montré dans le *F. spiralis* une teneur un peu supérieure à celle de *Pelvetia*. La teneur de ces quatre algues serait donc en rapport avec la profondeur à laquelle elles se développent ([3]).

L'influence de la durée d'émersion sur la teneur en acide ascorbique apparaît dans la diminution subie par celle-ci dans les Fucacées conservées à l'état frais, même en armoire frigorifique. La vitesse de disparition, d'abord faible (moins de 2 % de la quantité primitive, habituellement, dans le temps d'une marée) augmente ensuite. Elle est d'autant plus faible

semble-t-il, que l'algue a été mise plus tôt à l'abri des rayons solaires directs. Après quatre jours, la perte peut atteindre 50 %.

Quand les algues se dessèchent, une certaine quantité d'acide ascorbique disparaît également, mais sa valeur dépend des conditions dans lesquelles s'effectue la dessiccation et de l'état de l'algue à ce moment; à partir de l'instant où la dessiccation à l'air libre ne marque plus de progrès, c'est-à-dire lorsque la teneur en eau s'est abaissée à 18-20 %, la disparition de l'acide ascorbique peut se ralentir considérablement sans jamais cesser entièrement. Après plus de six mois de conservation à sec, sans précaution spéciale, le *Pelvetia* renferme encore environ 4 % d'acide ascorbique.

Dans les conditions naturelles, le *Pelvetia canaliculata* et le *Fucus spiralis* subissent des périodes de dessiccation, et par beau temps, entre deux marées d'une période de vive-eau, la perte d'eau peut être considérable. Submergé, le *Pelvetia canaliculata* renferme plus de 80 % d'eau; or, dans les stations naturelles, la teneur peut descendre jusqu'à 20 % et même moins. Une telle dessiccation entraîne une perte en acide ascorbique relativement faible. Alors que la teneur trouvée au maximum d'hydratation, dans les meilleures conditions, a été 287, la plante au maximum de dessiccation naturelle (17 % d'eau) renfermait encore 225 d'acide ascorbique. Les variations naturelles de l'hydratation sont bien moindres pour le *Fucus serratus*, de l'ordre de 2 à 3 %, et elles sont intermédiaires dans le *F. vesiculosus*.

Plongées en récipients largement aérés dans l'eau de mer ou dans l'eau douce, *Fucus* et *Pelvetia* subissent une réhydratation rapide qui en 1 h, ou moins, les amène au point de saturation. Les sels de l'eau de mer limitent l'absorption d'eau, mais dans l'eau douce (eau de la canalisation) l'absorption est plus forte et la teneur finale réalisée est supérieure au maximum dans la nature. La réhydratation est généralement accompagnée de variations importantes de la teneur en acide ascorbique.

	Témoin avant immersion.		Eau de mer.		Eau de canal.	
	Hydratation.	Acide ascorbique.	Hydratation.	Acide ascorbique.	Hydratation.	Acide ascorbique.
Pelvetia canaliculata..	18	225	72	243	78	247
Fucus vesiculosus.....	72	391	–	–	87	442
F. serratus...........	81	390	82	393	–	–
»	83	358	–	–	90	380

Cette formation d'acide ascorbique ne correspond nullement à une reprise de la photosynthèse; les résultats sont les mêmes quand l'expérience est effectuée à l'obscurité.

La formation d'acide ascorbique relève de l'activité des cellules vivantes,

comme on peut le vérifier aisément. L'échantillon de *Pelvetia* utilisé dans l'expérience précédente a été conservé durant deux jours supplémentaires à l'air libre, au laboratoire. La teneur en eau n'a pas varié, mais l'acide ascorbique a été réduit à 180 mg, indiquant ainsi une altération des cellules. Au contact de l'eau de mer, l'échantillon s'est réhydraté, mais aucune variation de la teneur en acide ascorbique n'est apparue, même après 7 h d'immersion.

Pour chacune des trois algues, le degré possible de déshydratation naturelle varie; il est spécialement grand pour *Pelvetia* et faible pour *Fucus serratus*. Pour chaque espèce, le rapport de l'acide ascorbique formé à l'eau absorbée est différent, mais la réhydratation plus forte dans l'eau de la canalisation entraîne un relèvement plus marqué de la teneur en acide ascorbique. L'immersion d'une algue hydratée au maximum n'augmente pas la quantité d'acide ascorbique qu'elle renferme.

Les algues restant immergées dans le liquide, de l'acide ascorbique disparaît; le début de cette disparition coïncide, semble-t-il, avec la réalisation du maximum d'hydratation; elle se poursuit jusqu'à des teneurs très inférieures à celle de l'échantillon avant l'hydratation. Très rapide au début, dans l'eau de mer, sa vitesse décroît ensuite, comme celle d'un phénomène enzymatique. Dans l'eau douce, la teneur en acide ascorbique ne diminue que beaucoup plus lentement. L'obscurité réduit peut-être la vitesse de disparition.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) Dans une Note de 1953 (*C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 105) P. C. Creach et J. Barraud ont publié les résultats de dosage de « l'acide ascorbique total » (c'est-à-dire vitamine C), montrant la présence de cette vitamine dans un certain nombre d'algues marines. La comparaison de nos résultats avec ceux de ces auteurs est assez difficile, car les nôtres ne concernent que l'acide ascorbique *sensu stricto*. Malgré d'importantes divergences, on peut dire que les valeurs publiées par ces auteurs et celles qu'on trouvera dans cette Note, sont de même ordre, en général.

(2) En milligrammes pour 100 g de poids sec, comme pour toutes les valeurs figurant dans cette Note.

(3) Les résultats donnés se rapportent uniquement aux thalles stériles.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence comparée de l'éthylène chlorhydrine et de la gibberelline sur l'évolution des germes de pomme de terre (variété Bintje).* Note de M. **Jean Lagarde**, présentée par M. Raoul Combes.

En hâtant la levée de dormance des tubercules, l'éthylène chlorhydrine et la gibberelline déterminent une évolution des germes plus précoce que sur les témoins, ce qui avance l'époque de la disparition de la dominance exercée par le sommet du germe apical. Mais ce dernier phénomène intervient beaucoup plus tôt avec la gibberelline, du fait de l'accélération considérable du rythme de croissance des bourgeons.

On sait que la dormance des tubercules de pomme de terre peut être levée par l'éthylène chlorhydrine et la gibberelline. Mais, à notre connaissance, aucune étude comparative systématique de l'action de ces deux substances sur le développement des germes n'a été entreprise. Nous résumons dans cette Note quelques observations effectuées sur la variété Bintje.

L'éthylène chlorhydrine a été utilisée sous forme de vapeur (10 ml laissés sous cloche de 20 l pendant trois jours). Quelques cristaux de gibberelline 10 % « Prolabo » ont été introduits dans les tubercules, par voie d'entailles pratiquées, soit au sommet, soit à la base de l'organe (ce qui représente une quantité relativement importante). L'expérimentation a été menée simultanément à l'obscurité (température constante de 24°) et à la lumière diffuse (température du laboratoire variant entre 10 et 20°), les tubercules, d'un poids moyen de 50 g étant placés sur clayettes.

1. *Dormance.* — Dans notre expérimentation, la levée de dormance se produit, aussi bien avec l'éthylène chlorhydrine qu'avec la gibberelline, 15 à 20 jours plus tôt que sur les témoins.

2. *Dominance apicale.* — L'éthylène chlorhydrine perturbe les corrélations entre bourgeons : contrairement à ce qu'on observe sur les témoins, certaines pousses latérales peuvent se développer en même temps que le germe terminal. Au contraire, à la dose utilisée, la gibberelline trouble peu la dominance apicale. Nos résultats confirment ceux de Rappaport, Timm et Lippert, qui ont observé, sur les variétés White Rose et Russet Burbank, le maintien de la prépondérance apicale avec de fortes concentrations de gibberelline [1].

Trois tubercules témoins seulement sur 124 à l'obscurité et 4 sur 69 à lumière diffuse ont montré un développement de germes latéraux en présence de l'apical. Avec l'éthylène chlorhydrine, ces chiffres sont respectivement de 12 sur 27 et de 9 sur 26, et, avec la gibberelline, de 6 sur 37 et de 2 sur 55.

3. *Aspect des germes.* — Les germes des témoins et des sujets traités à la monochlorhydrine sont colorés en violet (plus fortement à la lumière diffuse qu'à l'obscurité). Sur les tubercules traités à la gibberelline, les bourgeons demeurent blanchâtres pendant toute leur période de croissance; lorsqu'ils ont atteint de 30 à 35 mm, leur sommet se nécrose, et ils commencent à se colorer. Ces germes sont d'ailleurs assez grêles, comme l'a déjà noté Rappaport [2] : leur longueur est de 10 à 20 fois supérieure à leur diamètre, alors qu'elle l'est à peine plus de 5 fois pour les deux premières séries.

4. *Vitesse de croissance des germes.* — L'éthylène chlorhydrine ne modifie pas sensiblement le rythme de croissance des germes; l'avance constatée est la simple conséquence de la levée de dormance anticipée. Au contraire,

avec la gibberelline, la vitesse de croissance est considérablement accélérée. Le tableau I indique, par rapport aux témoins, l'excès de longueur moyenne (en millimètres) du germe principal (apical le plus souvent) des séries traitées à la monochlorhydrine et à la gibberelline.

TABLEAU I.

Excès de longueur moyenne (en millimètres), par rapport aux témoins, du germe principal, dans les séries de tubercules traitées à l'éthylène chlorhydrine et à la gibberelline.

		10 j.	15 j.	26 j.	36 j.	50 j.	75 j.	90 j.
Lumière diffuse	Éthylène chlorhydrine	2,05		4,5	4,6	5,5	5,5	5,6
	Gibberelline *b* (*)	0,4	4,1	20,2	24,3	27	–	–
	Gibberelline *s* (**)	1,1	8,6	31,2	32	–	–	–
Obscurité	Éthylène chlorhydrine	2,6	–	5,3	7,9	8,5	6,3	5,4
	Gibberelline *b* (*)	0,7	6,1	22,8	27,5	19,1	–	–
	Gibbereline *s* (**)	1,9	12,1	28,2	–	–	–	–

(*) Application à la base du tubercule.
(**) Application au sommet du tubercule.

Le traitement à l'éthylène chlorhydrine détermine une légère avance de croissance, d'allure assez régulière (5 à 6 mm en lumière diffuse, 6 à 8 mm à l'obscurité), et qui tend à devenir stable à partir de la fin du premier mois (c'est-à-dire de l'époque où la levée de dormance devient sensible sur les témoins).

Avec la gibberelline, l'allongement des germes est beaucoup plus rapide et, à partir du 26e jour, on enregistre des différences de 20 à 30 mm par rapport aux séries non traitées. Si cet écart ne s'amplifie guère par la suite, c'est que, à cette époque, les germes des tubercules traités ont atteint, ou sont sur le point d'atteindre, leur développement maximum, et que leur apex commence à se nécroser.

Aussi bien à l'obscurité qu'à lumière diffuse, le point d'introduction de la gibberelline est intéressant à considérer, les applications apicales déterminant les réactions les plus rapides. Ainsi, à l'obscurité, les germes des échantillons traités au sommet atteignent 12,6 mm au 15e jour, et c'est seulement au 19e jour (retard de 5 jours) que le traitement à la base permet d'obtenir une longueur analogue : 13 mm. A lumière diffuse, les chiffres correspondants sont de : 8,7 mm au 15e jour et 8 mm au 19e jour (retard d'environ 5 jours également).

Au 26e jour, les bourgeons des sujets traités par la gibberelline mesurent en moyenne de 22 à 33 mm, alors que ceux des témoins commencent à peine à évoluer (moyenne de 1,8 à 3,3 mm).

5. *Disparition de l'inhibition apicale.* — La disparition de cette inhibition se manifeste, après plusieurs semaines ou plusieurs mois de végétation,

soit par le départ de germes latéraux, soit par la ramification de l'apical lui-même.

Avec l'éthylène chlorhydrine, ce phénomène se produit environ 20 jours plus tôt que sur les témoins, ce qui correspond, là encore, à la précocité de la levée de dormance.

Avec la gibberelline, il est hâté de 40-50 jours à l'obscurité et de 50-60 jours en lumière diffuse, ce qui résulte, pour une part essentielle, de la croissance accélérée des germes. Quand ils ont atteint environ 35 mm, ces derniers se nécrosent, à partir de leur apex, ce qu'on observe rarement sur la variété Bintje, dans les conditions normales. Une nouvelle génération de bourgeons (1, 2 ou 3 par tubercule en général) se développe alors, présentant l'aspect typique qui a été décrit plus haut : la gibberelline est donc toujours active. Mais ces nouveaux germes atteignent leur taille définitive (voisine de 30 mm) en 8-10 jours, au lieu d'un mois environ pour l'apical qui les a précédés. On observe une nouvelle nécrose au niveau de leur sommet, accompagnée ou suivie d'une nouvelle poussée de germes : de sorte que, en 6-8 semaines, tous les yeux du tubercule sont pourvus d'au moins un bourgeon de grande taille.

En résumé, les concentrations de gibberelline capables de lever la dormance sans perturber en même temps la dominance apicale provoquent *indirectement* le développement de nombreux germes sur les tubercules par suite de la nécrose précoce des apex. De plus, l'influence d'une application unique persiste après deux mois et s'observe aussi bien sur la nécrose que sur la vitesse de croissance des germes. On est donc en présence d'une modification durable de la physiologie du tubercule.

Au contraire, l'éthylène chlorhydrine ne provoque de perturbations physiologiques qu'au moment de son application (levée de dormance et de dominance apicale), si bien que la différence par rapport aux témoins s'estompe progressivement avec le temps.

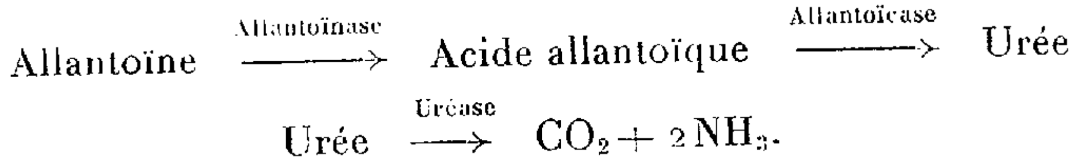
(1) *Calif. Agr.*, 12, 2, 1958, p. 4-5.
(2) *Calif. Agr.*, 10, 12, 1956, p. 4-5, in *Gibberellic Acid. Fernhurst Research Station.*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme des racines excisées. Utilisation de certaines formes d'azote organique.* Note de Mlle **Gabrielle Goas**, présentée par M. Raoul Combes.

Les racines excisées de pois acceptent pour leur croissance l'urée comme source d'azote, mais semblent incapables d'utiliser les uréides glyoxyliques. La mesure des activités enzymatiques fait apparaître une synthèse de l'uréase par les racines quel que soit le milieu. Par contre, les racines ne peuvent synthétiser l'allantoïcase même en présence du substrat spécifique.

On sait que l'azote minéral, fourni sous forme d'ions nitriques, est utilisé par les racines excisées pour l'élaboration de leurs constituants azotés. Je me propose d'envisager dans cette Note le comportement de ces organes quand l'azote est donné uniquement sous forme organique. Pour cela, j'ai cultivé des racines de *Pisum sativum*, var. Serpette Guilloteaux, sur milieu de Bonner modifié par Torrey [1] en remplaçant les nitrates de potassium et de calcium par l'urée, l'allantoïne ou l'allantoate de potassium. Les quantités de ces composés furent calculées pour que les proportions du milieu en azote restent inchangées. Afin d'éviter un déséquilibre en ions calcium et potassium, ceux-ci ont été introduits dans le milieu respectivement sous forme de sulfate et de chlorure.

Le choix de la carbamide et des deux uréides glyoxyliques n'était pas quelconque; en effet, ces substances sont, en général, d'excellentes sources d'azote aussi bien pour les champignons que pour les végétaux supérieurs et leur utilisation nécessite une transformation préalable en ammoniaque, suivant le schéma bien connu :



Tous les essais ont été effectués dans des erlenmeyers de 150 ml renfermant chacun 20 ml de liquide nutritif. Chaque erlenmeyer a reçu cinq pointes de racines de 5 mm, prélevées aseptiquement sur des germinations de 48 h, effectuées à 22°. Deux cultures témoins sont nécessaires, l'une sur le milieu de Torrey, l'autre sur le milieu modifié, dépourvu de source d'azote. Les données concernant les poids secs et la longueur moyenne des racines obtenues pour des cultures de 7 jours à 25° sont réunies dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Pointes initiales.	Racines sur milieu				
		Torrey.	sans N.	urée.	allantoïne.	allantoate.
Poids sec de 100 pointes ou racines (mg)	47,9	254	178,7	251,3	178,9	187,4
Longueur des racines (cm)	0,5	3,4	2,2	3,1	2,3	2,4

La croissance des racines avec l'urée comme source d'azote est sensiblement identique, du point de vue pondéral, à celle des racines témoins sur milieu de Torrey; on constate toutefois, que ces organes sont légèrement plus courts et plus épais que les témoins. Par contre, en présence d'allantoïne ou d'allantoate, la croissance est nettement inférieure et reste sensiblement du même ordre que celle observée sur milieu sans azote.

Les recherches d'enzymes montrent que si les pointes de racines possèdent, au moment de leur mise en culture, une uréase et une allan-

toïnase assez actives, elles sont totalement dépourvues d'allantoïcase. Après 7 jours de culture cette dernière enzyme n'a pu être mise en évidence dans aucun des lots de racines. Dans nos conditions expérimentales, la synthèse de l'allantoïcase ne s'est pas effectuée, même en présence du substrat spécifique.

La non utilisation des uréides glyoxyliques, peut avoir pour origine : l'absence de pénétration de ces composés dans les racines ou l'impossibilité de l'hydrolyse enzymatique de l'acide allantoïque par ces organes; nous reviendrons sur ce problème dans un prochain travail.

Le comportement des racines sur le milieu contenant de l'urée m'a conduite à prolonger le temps de culture, et à étudier comparativement la croissance, les activités enzymatiques et les teneurs en azote. La croissance est estimée en augmentation du poids sec car, durant la seconde semaine de culture, les racines secondaires se développent. Les données sont réunies dans le tableau II.

Tableau II.

	Pointes initiales.	Racines sur milieu de Torrey.		Racines sur urée.	
		7 jours.	14 jours.	7 jours.	14 jours.
Poids sec de 100 racines (mg).....	47,9	254,0	426	251,3	347
Valeur uréasique...............	24	12,2	8,8	10,8	10,2
Bilan »	0,114	0,306	0,374	0,274	0,354

On constate que l'ion nitrique assure une meilleure croissance que la carbamide lorsque la culture se prolonge. La présence d'urée dans le milieu n'entraîne aucune exaltation de l'activité uréasique; cependant, alors que la valeur uréasique décroît de 12,2 à 8,8 pour les racines témoins, elle reste sensiblement constante pour celles cultivées sur urée. Le bilan uréasique, exprimé en unités uréasiques pour 100 racines, fait apparaître que dans les deux milieux, il y a synthèse de l'uréase au cours de la croissance; la nature du composé azoté ne semble donc pas intervenir d'une façon prépondérante dans le phénomène.

Le tableau III résume les résultats concernant les différentes formes d'azote.

Tableau III.

Formes d'azote.	Pointes initiales.	Racines cultivées sur nitrates.		Racines cultivées sur urée.	
		7 jours.	14 jours.	7 jours.	14 jours
N % total..............................	8,0	3,3	3,1	2,7	2,6
N % soluble...........................	3,1	1,7	1,7	1,5	1,2
N % protéique.........................	4,9	1,6	1,4	1,2	1,4
N total pour 100 pointes ou racines (mg).	3,83	8,37	13,2	6,77	9,11
N soluble pour 100 racines (mg)........	1,48	4,31	7,24	3,76	4,26
N protéique » »	2,35	4,06	5,96	3,01	4,85

Les quantités d'azote total, évaluées en pour-cent du poids sec, sont toujours plus importantes quand l'élément est fourni à l'état de nitrate. La teneur en azote soluble qui reste constante pour les racines obtenues sur milieu de Torrey, diminue quand l'urée est la source azotée. L'examen des variations de l'azote protéique fait apparaître une synthèse des protéines dans le milieu contenant de l'urée surtout pendant la seconde semaine de culture. Enfin, le calcul du bilan de l'azote montre que la teneur en composés azotés augmente dans les deux lots de racines, souligne l'accumulation de l'azote soluble dans les racines obtenues sur nitrates et l'exaltation de la synthèse protéique sur le milieu à base d'urée, pendant la seconde semaine.

(1) J. G. Torrey, *Physiol. Plantarum*, 9, 1956, p. 370.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'emploi de « microaérosols » pour l'étude expérimentale de l'action du 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium sur les végétaux supérieurs.* Note de M. **Marcel Chavaroc**, présentée par M. Raoul Combes.

Le traitement des plantes par aérosols « généraux » à base de 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium, peut être avantageusement complété par l'utilisation de « microaérosols » de faible diamètre (250 μ). Ce procédé permet de traiter efficacement une zone très précise d'un organe déterminé avec de larges possibilités d'expérimentation.

Nous avons déjà signalé l'intérêt que peuvent présenter les aérosols appliqués aux études de physiologie végétale et de tératologie expérimentale (1). La technique — non encore publiée — qui a autorisé ces premières conclusions, nous a permis de traiter avec succès des graines ou des plantules par le 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium (2.4-DPAS), dans des conditions déterminées. Il est apparu, cependant, que ce procédé convenait difficilement à des applications très localisées de substance active. Aussi, avons-nous cherché à compléter ces aérosols « généraux » par des « microaérosols » pouvant intéresser une zone bien définie de la plante. D'autre part, au cours de notre expérimentation sur le 2.4-DPAS, qui dure depuis plusieurs années, nous avons pu vérifier que la radicule était extrêmement sensible à ce produit. Il était donc logique de penser que la zone de croissance radiculaire réagirait de façon particulière à l'auxine. C'est dans ce but initial que nous avons monté un nouvel appareillage, en partant du générateur d'aérosols type G 1 de Gauchard, auquel nous avons adapté des aiguilles de verre, très fines, donnant des « microaérosols » de l'ordre

de 250 μ et dont nous avons commencé l'étude des caractéristiques techniques.

Cette étude va d'ailleurs de pair avec des observations biologiques, ces dernières étant même le point de départ et la raison d'être essentielle de nos recherches sur les aérosols. Ces premières investigations sont nettement positives. Notre expérimentation a porté sur des plantules de *Raphanus sativus* L. (« Radis National »), dont nous avons déjà précisé la sensibilité au 2.4-DPAS [2].

Des graines de Radis ont été mises à germer en boîtes de Petri, sur papier buvard imprégné d'eau distillée (5 ml), en étuve, à 25° C, à l'obscurité. Des plantules, d'égal développement, ont été prélevées deux jours plus tard et placées dans de nouvelles boîtes, sur buvard neuf, légèrement mouillé (3 ml) d'eau distillée. Deux boîtes ont été conservées comme témoins; trois autres ont été expérimentées. Chaque plantule a été traitée, séparément, sur lame porte-objet, par un « microaérosol » de 2.4-DPAS provenant d'un aérosol de substance active à la concentration de 10^{-3} (1 g de produit pur par litre d'eau distillée). Ce microaérosol a été projeté durant 1 mn, normalement à la surface de la radicule, sur la zone de croissance, à 1 mm de la pointe de l'organe. Le traitement a été suivi sous loupe binoculaire. Les autres conditions de l'expérience (pression de l'aérosol, température, tension du courant utilisé, etc.) pouvant être facilement suivies et maintenues constantes.

Les plantules témoins ont été disposées provisoirement dans un local éloigné de celui du traitement. Les lots, témoins et traités, ont été ensuite replacés en étuve, dans les mêmes conditions que pour la germination. La mesure des radicules a été régulièrement effectuée toutes les 24 h, jusqu'à l'arrêt définitif de croissance. Les résultats, sensiblement les mêmes pour chacune des boîtes traitées, se présentent comme suit :

	Moyenne des longueurs (mm).	
Dates des observations.	Témoins.	Traités.
Jour 0 (jour du traitement)..........	5,5	5,5
» 1 (24 h après traitement)........	15,7	8,6
» 2 (48 h après traitement)........	20,5	10,5
» 3..........................	25,7	12
» 4..........................	26,1	14
» 5..........................	27	Croissance arrêtée
» 6..........................	27,1	
	Croissance arrêtée	

La netteté des résultats précédents nous a inspiré les conclusions suivantes :

1° L'application de « microaérosols » de 2.4-DPAS (sel de sodium) sur la zone de croissance de la radicule des plantules de Radis, conduit à des

résultats hautement significatifs (croissance retardée de moitié chez les sujets traités);

2° Il est possible de traiter avec une grande précision, et en un point déterminé, une graine, une plante ou un organe quelconque; la dimension des plus petits « microaérosols » obtenus se fixant autour de 250 μ. Nous essayons actuellement, d'ailleurs, d'abaisser ce seuil, dont le facteur limitant essentiel paraît être la charge électrique des particules;

3° Cette méthode permet de déposer directement sur la zone envisagée le produit étudié, sans le jeu d'une substance-support dont l'activité n'est pas toujours négligeable;

4° Nous espérons d'ailleurs avoir bientôt une idée précise sur la quantité de produit actif mise à la disposition de la plante; nous étudions actuellement un moyen simple de comptage et de mesure des particules de ces microaérosols;

5° Enfin, ce procédé met en jeu un appareillage que nous avons voulu peu coûteux, et qui permet cependant d'expérimenter un nombre pratiquement illimité de substances. Des détails d'ordre technique seront donnés ultérieurement.

En conclusion, nous insisterons sur le fait que les « microaérosols » complètent avantageusement la méthode des aérosols « généraux », par la souplesse et la précision expérimentales qu'ils apportent. Ils constituent un point de départ précis, quant à nos recherches sur le dosage biologique des aérosols.

(1) M. CHAVAROC, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 2079.
(2) M. CHAVAROC, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, **104**, 1957, p. 480-483.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme azoté des Gymnospermes. Variations de l'activité arginasique et de la teneur en certains aminoacides au cours de la germination des graines de* Pinus pinaster *Sol.* Note de M. **YVES GUITTON**, présentée par M. Raoul Combes.

Au cours de l'imbibition des graines, l'activité arginasique croît beaucoup plus rapidement que la teneur en arginine libre. Au début de la croissance des plantules, l'activité enzymatique la plus importante se localise dans les cotylédons. En aucun cas, l'ornithine n'a pu être mise en évidence; par contre, l'acide aspartique et l'asparagine s'accumulent en quantités considérables dans les plantules.

La présence simultanée dans les graines de *Pinus pinaster* d'arginine en quantités notables et de l'arginase (1), m'a incité à étudier parallèlement, au cours de la germination, les variations de l'activité arginasique

et l'évolution de certains acides aminés dans la graine et dans les germinations.

Les germinations ont été effectuées à l'étuve à 25° sur vermiculite imbibée de solution de Knop au 1/10e. Les graines de *Pinus pinaster*, provenaient de la récolte 1956. J'ai retenu cinq stades différents :

Stade 1. — Graines sèches;

Stade 2. — Graines après imbibition. Les graines, stérilisées à l'hypochlorite puis lavées à l'eau distillée, ont été placées dans la vermiculite, en présence de solution de Knop; dans ces conditions, l'imbibition complète est atteinte après 4 jours;

Stade 3. — Très jeunes germinations de 5 jours, la radicule est sortie (*voir* remarque);

Stade 4. — Germinations de 10 jours; l'hypocotyle mesure 3 cm, les cotylédons de 1 cm sont encore inclus dans l'endosperme;

Stade 5. — Germinations de 25 jours; l'hypocotyle mesure 5 cm, les cotylédons de 1 cm sont largement étalés.

Remarque. — Le temps de culture, à compter de ce stade, ne comprend pas la durée d'imbibition.

Pour chaque stade, les échantillons moyens ont été répartis en deux lots. Le premier, après dessiccation et délipidation à froid, a servi à la détermination de l'activité arginasique [1]; le deuxième à l'estimation des amino-acides par chromatographie (papier Arche n° 302; solvants : butanol-acide acétique pour la première dimension et phénol-eau pour la deuxième).

L'importance relative des amino-acides et des amides (asparagine et glutamine) a été estimée par des valeurs décroissantes de 0 à 20. Parmi les amino-acides, seuls les acides aspartique et glutamique et l'arginine ont été retenus. La chromatographie montre, en effet, que de nombreux autres acides aminés tels que la sérine, l'alanine, la proline, la valine, la leucine, la tyrosine et la phénylalanine, bien qu'existant en quantités notables, ne présentent que de faibles variations relatives dans la graine comme dans les germinations.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus.

Stades...	1.	2.	3.	4.		5.		
	Graines.			Endosperme.	Plantules.	Cotylédons.	Hypocotyles.	Racines.
Arginine	4	4	6	12	20	20	12	6
Acide aspartique	2	2	3	4	12	12	20	20
» glutamique	3	3	4	8	12	8	8	12
Asparagine	1	1	2	0	12	16	20	20
Glutamine	1	1	2	4	4	4	4	4
Activité arginasique	2	20	27	27	88	86	6	0

L'arginine existe en faibles quantités dans la graine, sa teneur augmente au cours de la germination et lors du développement de la jeune plantule. Au stade 5, l'étude séparée des organes permet de constater que l'amino-acide est prépondérant dans les cotylédons. Parallèlement, l'activité arginasique croît très rapidement; la valeur maximale s'observe dans les cotylédons. Au stade 5, l'hypocotyle est encore légèrement actif alors que l'enzyme a disparu des racines. Ceci semble indiquer que l'arginine joue un rôle dans les premières phases du développement. Subit-elle une dégradation en ornithine et urée ? Les hautes teneurs en arginase permettent de le supposer; cependant, à aucun stade, nous n'avons pu mettre en évidence l'ornithine avec certitude.

Les teneurs en acide aspartique et en asparagine augmentent d'une façon considérable. Contrairement à l'arginine, leur localisation est en faveur de l'hypocotyle et des racines (stade 5). L'acide aspartique prend naissance au cours de la protéolyse; l'asparagine, totalement absente de l'endosperme en digestion, n'apparaît que plus tard dans les plantules. Enfin, il est intéressant de signaler que la teneur en glutamine reste faible; celle en acide glutamique croît mais plus lentement que pour l'acide aspartique.

Ce travail apporte une contribution aux recherches de E. W. Yemm et B. F. Folkes (2) qui affirment que l'arginine, l'asparagine et la glutamine sont les composés les plus importants impliqués dans la mobilisation et le transfert de l'azote.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1157.
(2) *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 9, 1958, p. 256.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de l'intensité respiratoire de feuilles de Pommier en place, sur les rameaux, avant et pendant la période de jaunissement et de chute.* Note de M. **Georges Carlier**, présentée par M. Raoul Combes.

Les feuilles de Pommier, évoluant sur pied dans les conditions naturelles présentent avant leur chute, une crise de l'intensité respiratoire avec passage par un maximum; le déroulement de cette crise est relativement indépendant de celui du jaunissement.

Blackman (1), et après lui Godwin et Bishop (2), Audus (3), étudiant la respiration de feuilles détachées, conservées à l'obscurité, ont montré que l'intensité respiratoire passe par un maximum au début de jaunissement. En ce qui concerne les feuilles évoluant naturellement sur pied, un maximum a été trouvé par Arney (4) sur des feuilles en place de Fraisier, et par

Eberhardt (5) sur des fragments de feuilles de plusieurs espèces. Tous deux ont observé que ce maximum respiratoire peut être plus ou moins décalé par rapport au jaunissement. J'ai appliqué à cette étude la technique de mesure de l'intensité respiratoire des organes sur pied, due à Leblond et Ulrich (6). Les mesures ont été faites à l'automne 1958, après un travail préliminaire en 1957, sur des feuilles de Pommier (variété Peasgood non such).

1. *Technique de mesure.* — Les feuilles restent fixées à l'arbre dans les conditions naturelles du verger. Pour effectuer les mesures, on enferme temporairement le limbe dans une chambre obscure, individuelle, maintenue à température constante. Un courant d'air atmosphérique, de température et humidité déterminées et de débit constant, traverse la chambre. On l'envoie périodiquement vers un analyseur de gaz par absorption d'infrarouge, qui mesure son enrichissement en gaz carbonique. La production de gaz carbonique, exprimée en millimètres cubes par heure, est rapportée à 100 cm^2 de surface foliaire. A la fin de chaque séance de mesures, on enlève la chambre; les mesures peuvent être renouvelées à volonté tout au long de la vie de la feuille.

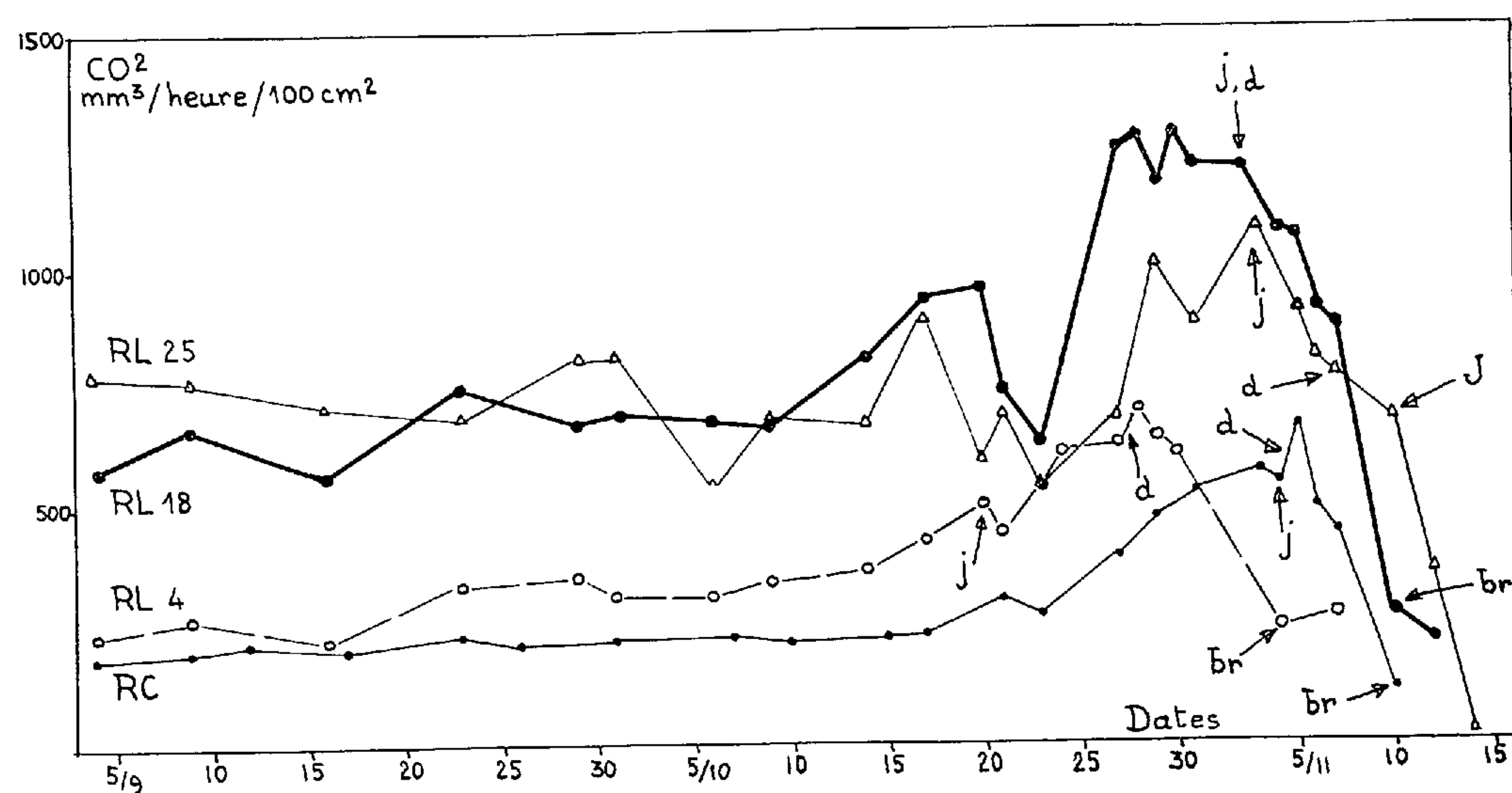
2. *Caractéristiques des feuilles étudiées.* — Les mesures ont concerné d'une part cinq feuilles portées par des rameaux courts, d'autre part dix feuilles portées par trois rameaux longs et choisies à la base, aux deux tiers et au sommet de chacun de ces rameaux. Ces feuilles se sont comportées normalement; quelques jours ont habituellement séparé l'apparition de la première tache jaune et l'extension du jaunissement; le jaunissement total a été rarement atteint; enfin certaines feuilles n'ont pas jauni du tout. La chute s'est produite à divers stades du jaunissement; elle a été suivie, après quelques jours, par un brunissement brusque. Les feuilles ont jauni dans l'ordre de leur insertion sur les rameaux, de la base au sommet. Quand les feuilles choisies pour les mesures se détachaient, leur pétiole était plongé dans l'eau, pour éviter un desséchement prématuré.

3. *Exécution des mesures.* — Les mesures commencées au début de septembre, ont été effectuées sur chaque feuille, d'abord tous les 4 ou 5 jours, puis de plus en plus souvent, et même chaque jour lors de la crise respiratoire. La température de l'air circulant autour des feuilles était de 22° C, l'humidité relative de 65 % et la teneur originelle en gaz carbonique de 0,03 % environ. Les chambres étaient mises en place dans la matinée. Dans ces conditions, l'intensité respiratoire, à partir de la mise en place de la chambre, variait habituellement ainsi : après une rapide chute initiale durant 10 à 40 minutes, elle restait à peu près constante pendant 1 à 3 heures, puis décroissait lentement. On a choisi comme repère de l'intensité respiratoire, la valeur correspondant au régime constant.

4. *Résultats.* — La figure 1 montre la variation de l'intensité respira-

toire ainsi définie, pour une feuille de rameau court RC apparue en mai, et pour trois feuilles d'un rameau long, RL 4, RL 18 et RL 25, apparues au début de mai, fin juin et fin juillet; l'examen des courbes conduit aux conclusions suivantes :

a. dès le début de septembre, l'intensité respiratoire augmente lentement, sauf pour les feuilles les plus jeunes (RL 25);



Variations de l'intensité respiratoire de quatre feuilles de Pommier sur l'arbre, pendant l'automne 1958; j, première tache jaune; J, jaunissement complet; br, brunissement; d, chute.

b. à partir de la deuxième quinzaine d'octobre s'instaure une phase d'ascension rapide; puis la valeur de l'intensité respiratoire reste environ une semaine au voisinage d'un maximum; pour des feuilles successives d'un même rameau, ce maximum est atteint dans l'ordre de leur insertion. Le début de la retombée respiratoire coïncide en général avec la chute de la feuille, mais peut la précéder;

c. il n'y a pas de relation constante entre la crise respiratoire et l'apparition de la première tache jaune : celle-ci peut apparaître entre le début de la phase d'ascension rapide et la fin du maximum.

Quant à l'extension de la coloration jaune, elle coïncide avec la fin du maximum et la phase de retombée. Évidemment cette dernière se produit même en cas de jaunissement médiocre. Le brunissement final correspond à des valeurs très faibles de l'intensité respiratoire;

d. les courbes présentent des accidents qui sont particulièrement marqués pour les feuilles bien dégagées de la masse du feuillage. La chute temporaire qui s'est produite du 20 au 23 octobre correspond à une période de 6 jours de temps couvert (du 18 au 23); elle n'a pas affecté les feuilles dont la crise respiratoire était déjà avancée.

En conclusion. — Chez le Pommier, la crise respiratoire automnale qui se produit sur pied chez toutes les feuilles, est relativement indépendante du jaunissement visible, quoique les deux phénomènes fassent partie de l'ensemble des modifications métaboliques propres à la feuille sénescente.

(1) F. F. BLACKMAN cité par W. O. JAMES, *Plant respiration*, Oxford, 1953.
(2) H. GODWIN et L. R. BISHOP, *New Phytol.*, 26, 1927, p. 295-315.
(3) L. J. AUDUS, *New Phytol.*, 40, 1941, p. 86-96.
(4) S. E. ARNEY, *New Phytol.*, 46, 1947, p. 68-96.
(5) F. EBERHARDT, *Planta*, 45, 1955, p. 57-67.
(6) C. LEBLOND et R. ULRICH, *J. Rech. C. N. R. S.*, 37, 1956, p. 365-370.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de l'action hypothermisante de l'insuline : Hypoglycémie et déséquilibre ionique plasmatique.* Note de M. **PIERRE BINET**, présentée par M. Léon Binet.

L'insuline administrée, en infusion veineuse lente. au Lapin exposé au froid, provoque une hypoglycémie qui entraîne un déséquilibre ionique plasmatique et une hypothermie. Tous ces phénomènes disparaissent par infusion simultanée de glucose en quantité convenable. La valeur de la glycémie conditionnerait le degré d'ionisation des cations alcalino-terreux du plasma.

Il est possible d'obtenir une hypothermie chez l'homéotherme par injection d'insuline (1). Or, l'insuline provoque non seulement une hypoglycémie, mais aussi des modifications de l'équilibre ionique plasmatique.

Il paraît donc intéressant, sachant qu'on peut obtenir l'hypothermie de l'homéotherme par un déséquilibre cationique plasmatique (2), de rechercher quelles relations peuvent exister entre l'hypothermie, l'hypoglycémie et le déséquilibre ionique provoqués par l'insuline.

L'hypokaliémie insulinique est un phénomène connu (3) bien que, parfois, de faible intensité. Quant aux modifications de l'équilibre ionique portant sur les autres cations du plasma, consécutives à l'injection de cette hormone, elles sont variables et les résultats des divers auteurs souvent contradictoires (4).

Nos expériences sont conduites comme suit :

Des lapins, à jeun depuis 24 h. sont placés, en contention, pendant 3 h dans une chambre froide (température $+3^{\circ}$). Leur température rectale est notée tout au long de ce séjour au froid. Ils reçoivent pendant ce temps, en infusion lente par la veine marginale de l'oreille, l'une des solutions ci-après : Série A, soluté de chlorure de sodium à 9 g ‰. Série B, même soluté, mais additionné de 10 U.I. par litre d'insuline. Série C, soluté de glucose à 50 ‰. Série D, soluté précédent additionné de 10 U.I. par litre

d'insuline. Le débit de ces infusions est de l'ordre de 0,66 ml/mn. Deux prélèvements de sang, l'un avant l'infusion, l'autre à l'arrêt de celle-ci, sont effectués en vue de la détermination de la glycémie et du dosage dans le sérum du sodium, du potassium, du calcium et du magnésium. Les valeurs moyennes de toutes ces déterminations sont rassemblées ci-dessous.

		Température rectale (°C).	Glycémie (g ‰).	Sodium (g ‰).	Potassium (mg ‰).	Calcium (mg ‰).	Magnésium (mg ‰).
Série A	Début........	+38,9	1,04	3,33	173	119	25
	Fin..........	+36,1	1,39	3,39	199	118	24,3
Série B	Début........	+38,7	0,99	3,40	191	115	24,6
	Fin..........	+33,5	0,55	3,34	176	114	16,5
Série C	Début........	+38,7	1,01	3,35	193	115	24,2
	Fin..........	+36,1	3,07	3,20	201	120	20,9
Série D	Début........	+38,8	1,06	3,33	206	119	25,2
	Fin..........	+36,5	1,15	3,18	195	123	25,9

Il apparaît donc que dans les conditions expérimentales ci-dessus indiquées, l'infusion de soluté de chlorure de sodium (série A) ne provoque pratiquement pas de modification de la glycémie, ni de l'équilibre ionique. La légère hypothermie observée se retrouve chez des animaux témoins, à jeun depuis 24 h, et placés en contention pendant 3 h en chambre froide, leur température s'abaisse alors à + 36°,6.

La présence d'insuline dans le soluté sodique (série B) modifie le comportement de l'animal, l'hypoglycémie, une hypothermie et un déséquilibre ionique apparaissent. Ce dernier est caractérisé par une baisse importante du magnésium alors que le taux du potassium est à peine diminué.

L'infusion de soluté de glucose (série C) n'amène pratiquement pas d'hypothermie, mais on observe une légère baisse du magnésium et une forte hyperglycémie.

Enfin, l'infusion simultanée de glucose et d'insuline (série D), en proportion telle que la glycémie ne soit pas modifiée, n'entraîne ni hypothermie ni déséquilibre ionique.

L'insuline semble donc responsable de l'hypothermie par l'intermédiaire de l'hypoglycémie, puisque si celle-ci est empêchée, il n'y a plus d'hypothermie. Mais la glycémie doit, dans une certaine mesure, conditionner l'équilibre ionique. En effet, l'hyperglycémie par infusion de glucose, ainsi que l'hypoglycémie insulinique amènent une baisse du magnésium; mais alors qu'il y a hypothermie dans le second cas, on n'en observe pas dans le premier. Il faut donc ou bien envisager une certain effet protecteur contre l'hypothermie joué par l'hyperglycémie, ou bien penser que le mécanisme intime des relations entre la glycémie et l'équilibre ionique plasmatique est complexe, probablement lié à des modifications du taux

des phosphates inorganiques du plasma (5) entraînant, comme il ressort des travaux de A. M. Monnier et collaborateurs (6), des modifications de la teneur du plasma en calcium et en magnésium ionisés, modifications qui, de ce fait, ne seraient plus parallèles aux variations du calcium et du magnésium totaux qui seules peuvent être abordées par les méthodes chimiques classiques.

(1) J. GIAJA, L. MARKOVIC-GIAJA et V. POPOVIC, *Arch. intern. Physiol. Bioch.*, **63**, 1955, p. 413.
(2) P. BINET, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1094.
(3) H. C. PLATINER, *Le métabolisme du potassium et ses perturbations*, Masson, Paris, 1954.
(4) R. VALENCIA-TURRO, *Thèse de Médecine*, Paris, 1954.
(5) J. COLIN, *Ann. Biol. Clin.*, **11**, 1953, p. 165.
(6) A. M. MONNIER, V. BONNET et R. BRARD, *Arch. intern. Physiol. Bioch.*, **54**, 1946, p. 188; A. M. MONNIER et V. BONNET, *Arch. Sc. physiol.*, **1**, 1947, p. 91.

ENDOCRINOLOGIE. — *Masculinisation spontanée et expérimentale des glandes sous-maxillaires chez la Souris femelle.* Note (*) de M. **JEAN DESCLIN**, transmise par M. Robert Courrier.

Lacassagne observa en 1940 pour la première fois le dimorphisme sexuel des glandes sous-maxillaires chez la Souris (1). Il montra que ce dimorphisme porte essentiellement sur l'aspect et les dimensions des tubes séreux de ces glandes salivaires; chez les mâles, ces tubes sont larges, nombreux et leurs cellules sont bourrées de granulations acidophiles; les acini glandulaires sont comprimés entre les tubes séreux. Chez les femelles, par contre, les tubes à grains sont étroits et contiennent des granulations peu abondantes; les acini glandulaires occupent un espace prépondérant dans le parenchyme.

Ces différences entre les glandes provenant d'animaux mâles et femelles dépendent des hormones sexuelles, car la castration des mâles entraîne l'atrophie des tubes séreux, dont la structure normale peut être rétablie par l'administration de testostérone; cette hormone, injectée à des souris femelles, confère à leurs glandes sous-maxillaires la structure typique de celles des mâles (1).

Le dimorphisme sexuel et ses modifications expérimentales ont été estimés quantitativement, soit par la mesure du diamètre des tubes séreux (1), soit par l'établissement d'un rapport entre la surface des tubes et celle des acini (2).

Dans une publication antérieure (3), nous avons exposé une méthode quantitative basée sur la planimétrie et permettant d'établir un « indice

tubulaire » caractéristique pour chaque glande. L'indice tubulaire moyen des mâles, calculé chez 10 souris mâles adultes de 4 à 6 mois, est de $49,7 \pm 2,4$. L'indice tubulaire moyen des femelles, établi sur 10 femelles adultes de 4 à 6 mois, est de $16,1 \pm 1,5$. La différence entre ces deux moyennes est statistiquement très significative (p. inférieur à 0,001, par le test de Student-Fischer).

Grâce à cette méthode, nous avons montré que chez des femelles gravides, sacrifiées pendant le dernier tiers de la gestation, les tubes à grains s'hypertrophient, et l'indice tubulaire monte à une valeur de $31,3 \pm 1,9$ (moyenne de 10 animaux). Chez des femelles qui allaitent leurs jeunes depuis 15 jours, l'hypertrophie des tubes à grains est encore plus marquée, l'image histologique observée est presque superposable à celle qu'on voit chez les mâles; l'indice tubulaire moyen, calculé chez sept souris femelles allaitant leurs jeunes depuis 15 jours, est de $45 \pm 1,9$. Il se produit donc pendant la gestation et la lactation une virilisation nette des glandes sous-maxillaires. Dans le post partum, cette masculinisation est liée à l'allaitement : en effet, si l'on mesure l'indice tubulaire chez des femelles qui ont mis bas depuis 15 jours, mais dont les jeunes ont été enlevés dès la naissance, on trouve une valeur qui n'est que de $24 \pm 2,5$ (moyenne sur 11 animaux).

Nous avons tenté de mettre en évidence la source de ces androgènes au cours de la gestation et de l'allaitement. Dans ces états physiologiques particuliers, les ovaires de la Souris sont porteurs de volumineux corps jaunes. Or, on sait déjà que chez la Ratte, gravide ou allaitant des jeunes, il se produit une sécrétion d'androgènes aisément décelable ([4]) ([5]). Il convenait dès lors de vérifier si, d'une part les corps jaunes chez la Souris pouvaient être maintenus par une sécrétion accrue de prolactine, comme chez la Ratte, et si, d'autre part, l'effet androgénique était bien lié à la présence des corps jaunes.

L'action lutéotrophique de la prolactine chez la Souris n'a été démontrée que par une observation unique ([6]).

C'est pourquoi nous avons administré de la prolactine à des souris femelles adultes. 20 U. I. journalières de prolactine ([7]) pendant 21 jours administrées à huit souris ont été incapables de provoquer un effet virilisant au niveau des glandes sous-maxillaires, et n'entraînent pas de modifications notables au niveau de l'ovaire et du tractus génital.

Mais il n'en fut pas de même lorsque 40 U. I. de prolactine ont été administrées dans les mêmes conditions. Chez les neuf souris traitées, nous avons constaté une virilisation nette des glandes sous-maxillaires, dont l'indice tubulaire moyen s'élève à $25,9 \pm 2,6$. Dans ce lot-ci d'animaux, les ovaires contiennent des corps jaunes volumineux, et les muqueuses vaginales sont fortement mucifiées. On peut donc en conclure qu'à la dose de 40 U. I. par jour, la prolactine a une action lutéotrophique chez la

Souris, et qu'elle entraîne une masculinisation des glandes sous-maxillaires.

Ces résultats tendent à attribuer à l'ovaire une sécrétion d'hormones androgènes. L'expérience suivante démontre cette origine ovarienne des androgènes pendant l'allaitement.

Neuf souris femelles gravides ont été castrées le jour de la mise-bas, elles ont continué à allaiter leurs jeunes normalement. 15 jours après la castration les animaux ont été sacrifiés, les glandes sous-maxillaires ont été prélevées, et l'indice tubulaire moyen déterminé. Sa valeur est de $17,4 \pm 1,0$, chiffre qui n'est pas statistiquement différent de celui trouvé chez des femelles vierges. Par conséquent, l'ovariectomie à la mise-bas supprime la masculinisation observée pendant l'allaitement chez des femelles intactes; c'est donc bien l'ovaire qui est à l'origine de ce phénomène.

Ces résultats confirment les observations de Price D. sur la prostate accessoire de la Ratte [8].

Il est à remarquer toutefois que le cortex surrénalien peut également être une source d'androgène comme le démontrent les expériences suivantes. Nous avons injecté de l'hormone corticotrope (ACTH) à des souris femelles adultes. Cinq souris femelles de quatre mois ont reçu 5 U. I. d'ACTH [9] par jour pendant 15 jours; le lendemain de la dernière injection les animaux ont été sacrifiés, et l'indice tubulaire moyen des glandes sous-maxillaires a été déterminé; il s'élève à $30,4 \pm 1,8$.

La même expérience a été répétée, dans des conditions identiques, mais cette fois sur des souris ovariectomisées le jour précédant la première injection d'ACTH. Au terme du traitement, l'indice tubulaire moyen est de $28,3 \pm 1,6$ (moyenne sur 10 animaux). L'administration d'ACTH a donc provoqué la masculinisation des glandes sous-maxillaires, et ceci en l'absence comme en présence des ovaires. Ces résultats confirment les observations récentes de R. Deanesly [10] sur la zone X surrénalienne et sur le tractus génital mâle de la Souris. Dans les conditions expérimentales données, les ovaires n'interviennent donc pas pour masculiniser les glandes sous-maxillaires, contrairement à ce qui se passe pendant la lactation.

Conclusions. — Pendant la gestation et la lactation, les glandes sous-maxillaires de souris femelles acquièrent une structure se rapprochant du type observé chez les mâles. L'interruption de l'allaitement entraîne la régression de cette masculinisation.

A dose adéquate, la prolactine a une action lutéotrophique chez la Souris, et cette action s'accompagne d'une masculinisation des glandes sous-maxillaires.

La castration à la mise-bas supprime la masculinisation des glandes sous-maxillaires pendant l'allaitement, démontrant ainsi l'origine ovarienne des androgènes décelables pendant la lactation.

L'hormone corticotrope provoque la sécrétion d'androgènes par les surrénales, et détermine la masculinisation des glandes sous-maxillaires, en présence comme en l'absence des ovaires.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) A. LACASSAGNE, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 180 et 227.

(2) R. CAUSSE et A. LACASSAGNE, *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 413 et 493.

(3) J. DESCLIN, *C. R. Soc. Biol.*, séance de la Société Belge du 20 décembre 1958.

(4) D. PRICE, *Physiol. Zool.*, 14, 1941, p. 145.

(5) M. W. BURRILL et R. R. GREENE, *Anat. Rec.*, 83, 1942, p. 209.

(6) I. C. JONES, *Proc. Roy. Soc. Biol. Sc.*, 139, 1951, p. 398.

(7) Lutéotrophine Squibb (échantillons ayant dépassé de deux ans la date de la péremption).

(8) D. PRICE, *Anat. Rec.*, 97, 1947, p. 519.

(9) « Acthar » de Armour.

(10) R. DEANESLY, *Nature*, 5 juin 1958.

(*Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine, Université de Bruxelles.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Croissance épithéliale et cycle d'intermue chez* Leander serratus (*Pennant*). Note (*) de Mlle CATHERINE TCHERNIGOVTZEFF, présentée par M. Louis Fage.

L'observation des multiplications cellulaires chez *L. serratus* a permis d'établir que la croissance épithéliale se réalise à une période déterminée du cycle d'intermue, correspondant aux stades D_0, D'_1 et D''_1. Chez les crevettes dont le cycle a été raccourci par l'ablation des pédoncules oculaires : *a*. la période mitotique débute en D_0 plus avancé et se prolonge jusqu'en fin de D'''_1; *b*. les taux mitotiques sont plus élevés.

La croissance qui se révèle à la mue, chez un Crustacé, est l'expression de l'activité mitotique qui a eu lieu dans l'épithélium au cours du cycle qui a précédé et préparé cette mue. Les différentes étapes menant à la constitution d'une nouvelle carapace ont été décrites en détail par P. Drach (1) qui a défini ainsi dans le cycle d'intermue une série de stades caractéristiques. Cependant, le phénomène fondamental de la croissance de la nouvelle carapace au moment de sa formation n'a pas été étudié du point de vue de la multiplication cellulaire.

Travaillant sur *Leander serratus* (Décapode *Natantia*), j'ai cherché à déterminer, chez cette espèce, comment se situent les multiplications cellulaires dans l'évolution que subit l'épithélium au cours du cycle d'intermue.

J'ai cherché chez *Leander* une région où toute une plage d'épithélium puisse être décollée de la carapace et détachée des tissus sous-jacents sans être distendue ni déchiquetée. La région répondant le mieux à ces exigences est l'aire gastrique située à l'avant de la carapace céphalothoracique, au niveau de la première épine et de part et d'autre de celle-ci. Sur le

vivant, c'est une zone très transparente où l'épithélium n'est doublé que de quelques travées conjonctives, sans attaches avec les organes sous-jacents et sans insertions musculaires.

Toutes les opérations de fixation et de coloration (gallocyanine) sont effectuées sur l'épithélium *in situ*, adhérant à la carapace largement découpée sur la crevette vivante. Au moment de la déshydratation en vue du montage, la région intéressante est plus précisément isolée et l'épithélium enfin décollé.

Les préparations ainsi obtenues permettent chacune d'explorer environ 2 mm² d'épithélium par individu. L'ensemble de la préparation est projeté sur papier calque afin que surface explorée et mitoses soient notées en un même temps. Ensuite, les mitoses sont vérifiées une à une au microscope et la surface exacte déterminée par pesée. Les taux mitotiques sont exprimés en nombre de mitoses par millimètre carré d'épithélium. Afin d'éviter des variations éventuelles des taux mitotiques en rapport avec un rythme nycthéméral possible, le matériel a été fixé toujours à la même heure de la nuit. Les résultats se rapportent à une centaine d'individus de taille comprise entre 35 et 40 mm pour chacune des deux séries étudiées (crevettes normales et opérées).

1° J'ai observé que les multiplications cellulaires n'ont lieu dans l'épithélium qu'à une certaine période du cycle d'intermue. Par rapport aux stades d'intermue définis par P. Drach ([2]) l'activité mitotique épithéliale se manifeste, chez les crevettes normales, pendant une période allant du début de D_0 jusqu'à la fin de D''_1; autrement dit, les mitoses apparaissent après le décollement de l'épithélium, se poursuivent jusqu'à la fin de la formation des soies (D''_1) et cessent avant l'apparition des premiers dépôts de cuticule sur les soies (D'''_1). A l'intérieur de ces limites, le phénomène présente une très grande variabilité. Bien que les taux maximums obtenus diffèrent d'un stade à l'autre et soient nettement plus élevés dans la phase centrale qu'au début et à la fin de la période d'activité mitotique (début de D_0, 25 m/mm²; D_0 moyen, 58; fin de D_0, 82; début de D'_1, 56; fin de D'_1, 21) on a, pour tous les stades de cette période, des valeurs minima également faibles (1 à 2 mitoses/mm²) ainsi qu'une série de valeurs intermédiaires réparties de façon uniforme.

2° Une étude parallèle a été effectuée sur des crevettes ayant subi préalablement l'ablation de leurs pédoncules oculaires. Le système endocrinien pédonculaire joue un rôle inhibiteur dans la croissance ([3]), ([2]). Les crevettes opérées ont, par rapport aux crevettes normales de même taille, un cycle d'intermue plus court (de 10 % environ) et un taux de croissance plus élevé (de 2 à 5 % environ). La comparaison des résultats fait ressortir chez les crevettes privées de leurs pédoncules oculaires :

a. un *décalage de l'ensemble du phénomène mitotique* par rapport aux stades d'intermue; en effet, les mitoses apparaissent en D_0 plus avancé

et se poursuivent encore en D_1''' alors qu'à ce stade elles ont complètement cessé chez les crevettes normales;

b. des *taux mitotiques plus élevés* que chez les crevettes normales, ce qui correspond à l'augmentation du taux de croissance. Pour 54 crevettes normales présentant des mitoses épithéliales, on a un taux moyen de 28,2 m/mm²; pour 63 crevettes opérées, 52,0 m/mm². La différence entre les deux moyennes est nettement supérieure au double de son erreur standard ($5,7 > 2$). Si, pour chacune des séries, le taux moyen pour l'ensemble des crevettes en activité mitotique ne peut avoir de signification absolue — l'évolution du phénomène à l'intérieur de la période d'activité étant encore assez mal définie — la différence entre les deux moyennes est cependant assez grande pour être significative.

En résumé, j'ai pu établir que la croissance épithéliale de *Leander serratus* se réalise à une période précise du cycle d'intermue. L'observation d'un décalage du phénomène mitotique par rapport aux stades d'intermue chez les crevettes opérées (ablation des pédoncules oculaires) constitue une première étape dans l'étude du déterminisme de la crise mitotique épithéliale et semble indiquer que celle-ci n'est pas absolument liée au cycle sécrétoire de l'épithélium. L'élévation des taux mitotiques chez les crevettes opérées précise l'effet inhibiteur du système endocrinien pédonculaire dans la croissance.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

(1) *Ann. Inst. Océanog.*, 19, n° 3, 1939, p. 103-392.

(2) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 78, 1944, p. 40-62.

(3) R. Smith, *Biol. Bull.*, 79, 1940, p. 145.

(*Station biologique de Roscoff
et Laboratoire d'Océanographie biologique
de l'Institut Océanographique, Paris.*)

GÉNÉTIQUE. — *Les chromosomes humains en culture de tissus.* Note de
M. **Jérôme Lejeune**, Mlle **Marthe Gauthier** et M. **Raymond Turpin**,
présentée par M. Léon Binet.

Une technique de culture de fibroblastes à court terme permet d'étudier systématiquement les 46 chromosomes humains. La présence, chez la Femme, de quatre très petits chromosomes à centromère quasi terminal, et de cinq du même type chez l'Homme, autorise un diagnostic du sexe chromosomique. Chez trois garçons mongoliens, ce critère a été mis en échec du fait de la présence de 47 chromosomes.

Technique de culture. — Un fragment de tissu conjonctif non adipeux (*fascia lata*) est prélevé aseptiquement et cultivé sur lamelle micros-

copique selon la technique habituelle. Après suppression de l'explant on obtient une couche monocellulaire sur la lamelle.

L'éclatement *in situ* des cellules par choc hypotonique, suivi de fixation et du séchage à l'air libre (Rothfelds et Siminovitch) (1), permet une excellente dispersion des chromosomes. La coloration utilisée est du type Feulgen, modifié.

Technique d'examen. — Les préparations sont photographiées sur film « microfile Kodak » (grossissement × 375 sur le film; microscope « Leitz » immersion × 90, oculaire périplan × 10, chambre « Mikas » 1/3),et secondairement, le cliché est agrandi huit fois pour obtenir un grandissement de × 3 000 sur l'épreuve. Les comptages sur épreuves sont ensuite vérifiés par observation visuelle en cas de difficultés d'interprétation.

Toutes les préparations étudiées ont moins d'un mois de culture. Au-delà du septième repiquage *in vitro*, on constate parfois en effet une variégation du nombre chromosomique (tétraploïdie, aneuploïdie) alors que ce nombre est au contraire très constant lors des tous premiers passages.

Observations. — Les examens pratiqués sur plusieurs lignées cellulaires parallèles pour chaque individu donnent des résultats entièrement cohérents. Chez quatre garçons normaux, un garçon malformé (absence de main), un garçon atteint d'ostéopsathyrose et chez deux filles normales, le nombre diploïde normal de 46 a été retrouvé.

Chez tous les garçons cinq très petits chromosomes ont été observés, alors que chez les deux filles, quatre chromosomes seulement de ce type sont décelables. Le chromosome y, ainsi que l'ont supposé Ford et Jacobs (2), est probablement l'un d'entre eux.

Le diagnostic individuel du chromosome x, présent à double exemplaire chez la Femme, est faisable chez l'Homme après élimination des différentes paires possibles. Cependant cette recherche n'est réalisable que sur quelques cellules exceptionnellement claires.

Chez trois garçons mongoliens, le nombre chromosomique trouvé est de 47 sur différentes préparations, pour chacun des trois individus. Dans les trois cas le diagnostic du sexe a été rendu impossible du fait de la présence d'un très petit chromosome supplémentaire qu'on ne peut différencier des cinq petits éléments presque télocentriques, normalement rencontrés chez l'Homme.

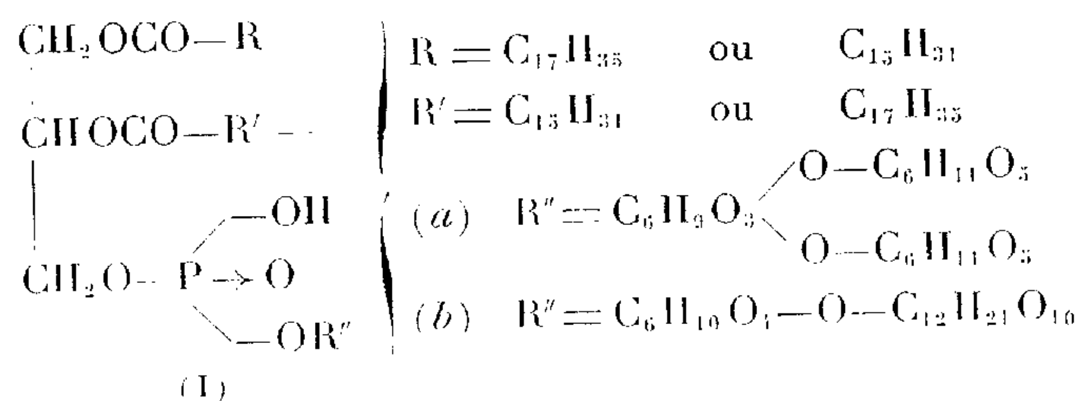
La signification de cette observation et l'étude systématique d'autres maladies constitutionnelles font l'objet de recherches en cours.

(1) K. H. ROTHFELDS et L. SIMINOVITCH, *Stain Technology*, **33**, 1958, p. 73-78.
(2) E. FORD et P. A. JACOBS, *Nature*, **181**, 1958, p. 1565-1568.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure chimique du phosphatide du bacille Calmette-Guérin* (1). Note (*) de Mme **Erna Vilkas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Description d'essais prouvant que le phosphatidyl-inosito-dimannoside décrit précédemment a la structure (I *b*). La fraction phosphatidique brute a donné après saponification, déphosphorylation et acétylation, les acétates d'inositol, d'un inosito-monomannoside, d'un inositodimannoside et d'un inositopentaglucoside.

Dans un récent Mémoire (2), nous avons proposé la formule (I) (*a* ou *b*) pour un phosphatide d'un mutant streptomycino-résistant de la souche humaine virulente H 37 Rv. Nous avons constaté ensuite qu'un phosphatide analogue existe également dans la souche B. C. G. (3). Dans les deux cas, nous avons identifié dans les produits d'hydrolyse l'acide α-glycérophosphorique et un phosphate d'inositol ainsi qu'un dimannosido-inositol signalé déjà précédemment par Anderson (4). En plus des acides stéarique et palmitique, nous avons pu identifier les acides palmitoléique, octadécénoïque et tuberculostéarique.



Position des acides gras. — Par analogie avec les autres phospholipides connus, nous avions admis que les deux acides gras qui entrent dans la composition du phosphatidyl-inosito-dimannoside estérifient le glycérol. Récemment Hanahan (5), en isolant un diglycéride à partir des phosphoinositides du foie de bœuf, a prouvé que les acides gras sont liés au glycérol. Nous avons alors soumis le phosphatide de B. C. G. à une hydrolyse ménagée selon la technique de cet auteur. On chauffe le produit avec HCl 2 *N* pendant 20 mn à 98°. L'extraction à l'éther du mélange réactionnel suivi de lavage au carbonate de soude a permis d'isoler un produit neutre, contenant du glycérol et des acides gras de poids moléculaire moyen 267 ; il s'agit d'un diglycéride : teneur en glycérol 13,3 %, rapport acides gras/glycérol 1,78. (La théorie pour un diglycéride contenant des acides gras de poids moléculaire moyen 270 est de 15,4 %). La chromatographie sur papier de la partie aqueuse provenant de la saponification du diglycéride montre une seule tache, au niveau du glycérol. Ces résultats permettent de conclure que les deux molécules d'acides gras du phophatidyl-inosito-dimannoside (I *a* ou *b*) sont liés au glycérol.

Présence d'un mannobiose. — Afin de pouvoir décider entre les formules (I *a*) et (I*b*) nous avons étudié la fraction hydrosoluble obtenue par saponification du phosphatide. La perméthylation ([6]) suivie d'hydrolyse et de chromatographie sur papier dans le mélange butanol : éthanol : eau : ammoniaque (40 : 10 : 49 : 1) nous a permis d'identifier un *triméthylmannose* [R_G ([7]) : 0,84] et un *tétraméthylmannose* (R_G : 1), présents en quantités à peu près égales, ce qui semble prouver que le phosphatide a la structure correspondant à la formule I*b*, dans laquelle les deux hexoses forment un mannobiose attaché à un hydroxyle de l'inositol. Quant au mode de liaision entre les deux mannoses, nous pouvons déjà exclure deux possibilités :

1° Les sucres méthylés chromatographiés sur papier ne se révélent pas par le système acide periodique-benzidine (utilisé généralement pour la révélation des substances possédant un ou plusieurs groupes glycols 1, 2). Ceci prouve que les deux mannoses méthylés possèdent un méthoxyle sur C_2 et exclut toute liaison glycosidique en 2.

2° Nous avons soumis l'inosito-dimannoside à l'oxydation periodique pendant 16 heures à la température ambiante et constaté qu'après ce traitement (consommation de 6,74 mol) on ne retrouve plus de mannose. Ce fait permet d'exclure la liaison en 3 (en admettant que le mannose se trouve sous sa forme pyranosique). La liaison glycosidique ne peut donc être que 1-4 ou 1-6, ce que nous espérons pouvoir déterminer prochainement.

Inhomogénéité du phosphatide du B. C. G. — En fractionnant les phospholipides d'un nouveau lot de la souche B. C. G. cultivé sur milieu peptoné et glycériné nous nous sommes aperçu que cette substance contient du *glucose* à côté du mannose ([3]). Des chromatographies sur papier de ce phosphatide intact selon Benson et Maruo ([8]) et de sa fraction hydrosoluble dans le système $CH_3OH—HCO_2H—H_2O$ (80 : 15 : 5) nous ont montré la présence de plusieurs taches révélables par le réactif phosphomolybdique et par le periodate. Pour identifier ces substances, nous avons déphosphorylé la partie hydrosoluble par chauffage avec de l'ammoniaque et désionisé la solution par l'Amberlite MB-3. Le sirop obtenu a été acétylé par l'anhydride acétique dans la pyridine. La chromatographie de ce produit sur silicate de Mg-Celite (2 : 1) nous a donné les fractions suivantes (dans l'ordre d'élution) :

1° *Le triacétate de glycérol*, $É_{0,02}$ 60° $C_9H_{14}O_6$, calculé %, C 49,54; H 6,42; trouvé % C 49,66 et 49,56; H 6,31 et 6,51.

2° *L'hexaacétate d'inositol*, cristaux incolores, F 217° (pas de dépression de F en mélange avec un échantillon authentique). $C_{18}H_{24}O_{12}$, calculé %, C 50,00; H 5,60; trouvé %, C 50,03; H 5,79.

3° *Un acétate* F 78-80° (aiguilles incolores dans l'éthanol) $[\alpha]_D^{21} + 125°$ ($CHCl_3$). La substance chauffée sous vide pendant 4 h à 100° fond à 101-104°. Après désacétylation et hydrolyse nous identifions par la chromatographie sur papier l'*inositol* et le *glucose*. Les dosages de sucres effectués sur l'acétate

et sur la substance désacétylée indiquent la présence de 5 mol de glucose pour 1 mol d'inositol ([9]). Quantité de glucose calculée pour un inositopentaglucoside : 90,9 % ; trouvé : 86,3. Quantité de glucose calculée pour l'acétate d'inositopentaglucoside : 48 % ; trouvé : 45 % ; $C_{78}H_{104}O_{52}$ calculé %, C 50,00 ; H 5,60 ; trouvé %, C 49,75 ; H 5,69.

4° *Un acétate* F 178-180° (fines aiguilles) $[\alpha]_D^{21} + 20,5°$, en très faible quantité. La désacétylation et l'hydrolyse de ce produit donnent une molécule d'inositol et une molécule de mannose.

5° *Un acétate* F 135-136° $[\alpha]_D^{20} + 54°$, signalé déjà précédemment ([2]) qui est celui d'inosito-dimannoside.

Ces résultats semblent indiquer que les phospholipides du B. C. G. se composent d'un phosphatidyl-inositol dépourvu de sucres, d'un phosphatidyl-inosito-pentaglucoside, d'un phosphatidyl-inosito-monomannoside et d'un phosphatidyl-inosito-dimannoside.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

([1]) 52e communication sur les constituants des Mycobactéries; 51e communication : R. Toubiana, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 247.

([2]) E. Vilkas et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 38, 1956, p. 111.

([3]) E. Vilkas, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 588; le phosphatide de B. C. G. cultivé sur milieu de Sauton ne contient que des traces de glucose.

([4]) R. J. Anderson, H. C. Lothrop et M. M. Creighton, *J. Biol. Chem.*, 125, 1938, p. 299.

([5]) D. J. Hanahan, *Federation Proceedings*, 16, 1957, p. 826.

([6]) Le spectre infrarouge du produit de méthylation n'avait plus de bande —OH.

([7]) R_G : $\dfrac{\text{distance parcourue par le sucre}}{\text{distance parcourue par le 2.3.4.6-tétraméthylglucose}}$.

([8]) A. A. Benson et B. Maruo, *Biochim. Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 189.

([9]) M. C. Pangborn (*Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 1133) a décrit l'isolement à partir des bacilles tuberculeux d'un « lipopolysaccharide » contenant 10,54 % d'inositol, 50 % de mannose et 1,7 % de P. D'autre part S. Nojima (National Institut of Health, Tokyo) nous a communiqué un manuscrit (sous presse) décrivant l'isolement à partir des cires D du B. C. G. d'une fraction correspondant à un phosphatidyl inosito pentamannoside.

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris*, 5e.)

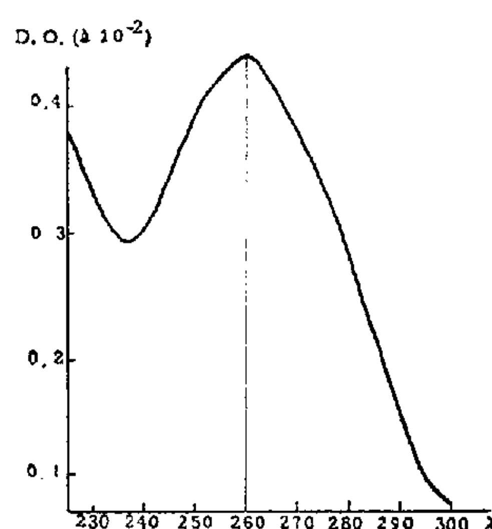
VIROLOGIE. — *L'acide ribonucléique infectieux du virus de la fièvre aphteuse*. Note de MM. **J. André Thomas** et **Jean Leclerc**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acide ribonucléique, extrait du virus de la fièvre aphteuse, à partir des aphtes, est par lui-même hautement virulent; il provoque les lésions pathognomoniques de la maladie. Son pouvoir infectieux correspond à 10 % de celui du virus complet. Le virus reconstitué est transmissible par passage. Le pouvoir infectieux de l'acide disparaît après traitement par la ribonucléase, mais non celui du virus complet.

Gierer et Schramm, en 1956 [1], ont découvert le pouvoir infectieux de l'acide ribonucléique extrait du virus de la mosaïque du Tabac par la méthode au phénol; ils ont ainsi montré que l'acide ribonucléique peut porter seul l'information génétique nécessaire à la reconstitution du virus dans l'organisme. Cette découverte a été étendue à quelques virus des animaux [[2] à [7]]. L'extraction phénolique nous a permis de préparer à partir du virus de la fièvre aphteuse un acide ribonucléique doué du pouvoir infectieux de ce virus. La semaine dernière, nous avons eu connaissance du travail sur la même question, que Mussgay et Strohmaier ont publié il y a deux mois [8]. Cette publication nous incite à communiquer une partie des résultats de nos recherches : celles-ci aboutissent à des conclusions générales semblables à celles des auteurs allemands, mais restent originales à plusieurs égards. Mussgay et Strohmaier ont utilisé le virus aphteux C_1, adapté à la Souris; ils extraient l'acide ribonucléique par le phénol, à partir du surnageant d'homogénat de muscles de souriceaux infectés. Les préparations infectieuses sont inoculées à des souriceaux de 5 à 6 jours; le test de l'infection n'est pas, dans ce cas, la lésion pathognomonique, mais la mort de l'animal dans les 7 jours.

Matériel et méthodes. — Nos recherches portent sur une souche de virus aphteux O_2 très virulent, titrant 10^{-9} sur bovin. Les extractions par le phénol sont opérées directement à partir des aphtes primaires provenant du Bovin, ou du Cobaye après adaptation de la même souche à cet animal. Le surnageant du broyat des aphtes virulents à la dilution de 10^{-1} ou 10^{-2}, sert d'une part d'inoculum virulent témoin (*virus*), et d'autre part à l'extraction de l'acide ribonucléique par le phénol [9]. Ce corps est éliminé par lavage à l'éther exempt de peroxydes, qui est lui-même évaporé par barbotage d'azote. L'acide ribonucléique extrait est caractérisé; une fraction est inoculée telle, à diverses dilutions, et une autre après dépolymérisation par la ribonucléase cristallisée (Worthington), à la concentration de 10 μg/ml d'inoculum. Pour chaque série d'expériences, quatre fractions : *virus*, *virus + ribonucléase* (RNase), *acide ribonucléique* (ARN), ARN + RNase sont inoculées au Cobaye, dans chaque coussinet plantaire postérieur (0,5 ml), après avoir subi la même incubation. Le test de l'infection est le développement des lésions aphteuses, avec aphtes primaires et généralisation. Pour tous les temps de préparation des diverses fractions, dans une même expérience, nous utilisons un même tampon phosphate à pH 7,6 qui, selon les séries, diffère par sa concentration en NaCl (0,1 et 1 M), de façon à évaluer l'action de la force ionique. Le pouvoir infectieux de l'ARN extrait est comparé à celui du virus complet, par titrage. Pour que cette comparaison soit valable, les dilutions respectives sont faites en tampon phosphate pH 7,6, NaCl, M, après incubation de 30 mn à 20° C, en présence de témoins : virus + RNase et ARN + RNase.

L'extrait final du virus complet ne contient plus de phénol (réaction de Millon négative). Les protéines ne peuvent y être détectées par la réaction du biuret; en outre, la chromatographie après hydrolyse par SO_4H_2, N, pendant 1 h à 100°, ne permet pas d'y déceler d'acides aminés par la ninhydrine. La réaction à l'orcine pour les pentoses est positive. Le spectre d'absorption ultraviolet est caractéristique des acides nucléiques, avec maximum à 2 600 Å (*fig.*). Le taux d'acide nucléique calculé à partir de la valeur de la densité optique à 2 600 Å est d'environ 20 μg par centimètre cube d'extrait dilué à 10^{-2}.



Conclusions expérimentales. — 1° Le traitement du virus complet par la ribonucléase, même à haute concentration, pendant 1 h à 37°, dans des milieux de forces ioniques différentes, ne modifie pas le pouvoir infectieux. 2° L'ARN extrait du virus complet provoque la fièvre aphteuse typique, chez le Cobaye, dans la plupart des cas. 3° Par contre, cet ARN traité par la ribonucléase, dans des milieux de forces ioniques différentes, a perdu totalement son pouvoir infectieux (tableau). 4° Il semble, d'après nos observations, qu'un milieu de force ionique élevée favorise le développement des aphtes primaires provoqués par l'ARN aphteux, en accord avec les résultats sur les variations du pouvoir cytopathogène de l'ARN poliomyélitique [5]. 5° Les aphtes produits chez le Cobaye par l'ARN infectieux fournissent un virus reconstitué, transmissible par passage et provoquant les lésions pathognomoniques de la fièvre aphteuse. 6° Dans les conditions précisées plus haut, le titre du pouvoir pathogène, pour le Cobaye, de l'ARN aphteux est au moins 10^{-6}, que cet ARN provienne de souche adaptée au Cobaye ou même, directement, des aphtes de bovin, le titre du virus complet étant 10^{-7}. 7° Dans le cas de l'ARN aphteux de muscle de souriceau, titré sur souriceau, le pouvoir infectieux atteint 0,1 % de celui du virus complet [8], alors que nous trouvons, pour l'ARN d'aphtes de Cobaye, titré sur Cobaye, qu'il est de 10 %.

La mise en évidence du pouvoir infectieux de l'ARN aphteux rend plus apparent encore l'empirisme des procédés usuels de vaccination contre la fièvre aphteuse.

Inoculation (virus d'aphtes de Cobayes).	Milieu.	Incubation Temps (mn).	Incubation Température (°C).	Cobayes inoculés.	Cobayes (aphtes primaires).	Cobayes (généralisation aphteuse).
Virus 10^{-1}................	A	–	–	3	3	3
» 10^{-2}................	B	15	20	4 } 11	4 } 11	4 } 8
» »	B	60	37	4	4	1 ([a])
Virus 10^{-1} + RNase........	A	15	20	4	4	4
» 10^{-2} + RNase........	A	15	20	5	5	5 ([b])
» »	A	15	20	4	4	3
» »	B	15	20	4 } 33	4 } 33	4 } 26
» »	B	15	20	4	4	3
» »	B	30	20	4	4	3
» » ([c])......	A	60	37	4	4	2
» » ([c])......	B	60	37	4	4	2
ARN du virus 10^{-1}.........	A	15	20	3	3	2
» » 10^{-2}.........	A	15	4	5 } 20	3 } 14	3 } 15
» » »	A	15	20	4	1	4 ([d])
» » »	B	15	20	8	7	6
ARN du virus 10^{-1} +RNase...	A	15	20	3	0	0
» » 10^{-2} +RNase...	A	15	20	4 } 19	0	0
» » » ...	B	15	20	8	0	0
» » » ...	B	30	20	4	0	0

([a]) Lot sacrifié au 3e jour; ([b]) 1 mort; ([c]) Ribonucléase cristallisée à haute concentration (0,10 mg/ml); ([d]) Généralisations linguales sans aphtes primaires. A et B, tampon phosphatés pH 7,6; A, avec NaCl 0,1 M et B, avec NaCl 1 M.

(1) A. Gierer et G. Schramm, *Z. Naturforsch.*, **11b**, 1956, p. 138 et *Nature*, **177**, 1956, p. 702.

(2) E. Wecker et W. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **12b**, 1957, p. 415.

(3) J. S. Colter, H. H. Bird, A. W. Moyer et R. A. Brown, *Virology*, **4**, 1957, p. 522.

(4) H. E. Alexander, G. Koch, I. M. Mountain, K. Spruut et O. Van Damme, *Virology*, **5**, 1958, p. 172.

(5) H. E. Alexander, G. Koch, I. Morgan, I. M. Mountain et O. Van Damme, *J. Exp. Med.*, **108**, 1958, p. 493.

(6) J. S. Colter, H. H. Bird et R. A. Brown, *Nature*, **179**, 1957, p. 859.

(7) J. Huppert et K. Sanders, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2067 et *Nature*, **182**, 1958, p. 515.

(8) M. Mussgay et K. Strohmaier, *Zentral. Bakt.*, **173**, 1958, p. 163.

(9) H. Schuster, G. Schramm et W. Zillig, *Z. Naturforsch.*, **11b**, 1956, p. 339.

(Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur.)

VIROLOGIE. — *De la présence d'un mucopolysaccharide inhibiteur et d'acides désoxyribonucléiques libres dans les suspensions de virus choriotrope.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La présence d'acide désoxyribonucléique libre dans les suspensions virulentes de virus choriotrope, nécessite l'emploi d'antigènes préalablement traités par la désoxyribonucléase dans les réactions de séroneutralisation.

Au cours de recherches de sérologie qui avaient pour but de mettre en évidence un pouvoir neutralisant dans le sérum de lapin hyperimmun, il a été maintes fois observé que le pouvoir métaplasiant du virus choriotrope cessait d'être neutralisé lorsque les antigènes virulents étaient conservés à la glacière pendant trois ou quatre semaines.

Ces résultats paradoxaux ayant entraîné des difficultés dans la mise au point d'une réaction de séroneutralisation, il a été nécessaire d'étudier différents facteurs susceptibles d'influencer la courbe de dilution du pouvoir infectieux du virus.

A cet effet, des œufs de race New-Hampshire et Plymouth-Rock sont inoculés par voie intra-ammiotique avec des dilutions croissantes, à raison de six œufs par dilution. La suspension virulente est constituée par des broyats de fragments de môle hydatiforme humaine ou de vésicules ammiotiques expérimentales, préalablement conservés dans la glycérine pure, afin de tuer les cellules tout en conservant le virus. Les broyants, stérilisés aux antibiotiques, sont centrifugés, puis ultra-filtrés ou non, suivant les cas, afin de ne pas les appauvrir en virus.

Dans ces conditions, on constate avec des broyats ou des filtrats frais, que la courbe de dilution est une courbe en cloche, les fortes concentrations de virus n'entraînant aucune modification du parenchyme hépatique. Ce n'est qu'à partir de 10^{-3} ou 10^{-4} que les premières formations de cartilage commencent à être observées, et c'est dans l'intervalle de 10^{-5} à 10^{-10} que la courbe atteint un plateau qui voisine de 80 %. Puis la courbe décroît et s'annule vers 10^{-12}.

Tout se passe comme si dans un broyat existait simultanément le virus infectieux, et une substance inhibitrice, responsable de la phase initiale de la courbe, et plus rapidement épuisée par les dilutions successives que l'agent infectieux.

Si les broyats sont préalablement conservés à la glacière, ou traités à la hyalouronidase, on s'aperçoit que la courbe atteint d'emblée un plateau à 80 %, comme si l'inhibiteur envisagé était relativement labile et constitué par un *mucopolysaccharide*, hydrolysable par l'enzyme.

D'autre part, lorsqu'un broyat est traité par la désoxyribonucléase, on observe toujours que le titre de la suspension virulente s'abaisse d'au moins 2 ou 3 unités et tombe de 10^{-12} à 10^{-9}. Il semble ainsi que dans un broyat existe, en plus, une certaine quantité d'*acide désoxyribonucléique* (*ADN*) *libre*, inactivé par l'enzyme et capable à lui seul de déterminer la transformation cartilagineuse, et responsable de l'infectiosité des dilutions finales. De cette manière on s'explique que des sérums hyperimmuns neutralisent certaines préparations antigéniques et demeurent sans action sur d'autres préparations virulentes de même origine.

Il en résulte sur le plan pratique, qu'il est indispensable au cours de

recherches immunologiques, que les antigènes virulents qui servent à la séroneutralisation, soient préalablement traités à la désoxyribonucléase, car les anticorps recherchés ne neutralisent que le virus à l'état particulaire et demeurent sans action sur l'ADN en solution provenant de virus lysé.

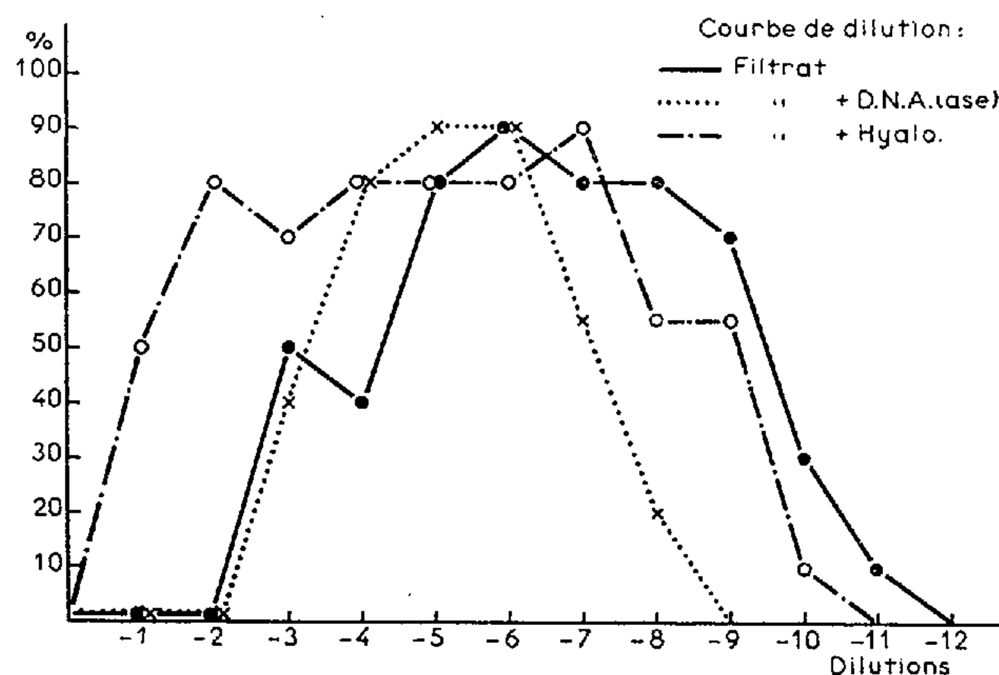


Fig. 1. — Exemple d'une courbe de dilution du virus choriotrope sans et après traitement à la hyalouronidase et à la désoxyribonucléase.

Sur le plan théorique, il conviendrait dès lors, de comprendre la métaplasie chondroïde induite par le virus choriotrope, aussi bien comme un phénomène de « transformation » déterminé par un acide désoxyribonucléique soluble, que comme un phénomène de « conversion » résultant de l'introduction dans un génome cellulaire du matériel nucléique d'un virus particulaire, doué de constituants antigéniques.

(*) Séance du 12 janvier 1959.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 17 novembre 1958.)

Note présentée le 3 novembre 1958, de MM. *Jean Malmejac, Georges Chardon* et *Richard Fredenucci,* Analyse électrophysiologique chez le Chien de l'action « ganglioplégique » du refroidissement à 19-20° C :

La figure qui est placée page 1779 dans le corps de cette Note, ne concerne pas celle-ci, mais la suivante.

Note présentée le 3 novembre 1958, de MM. *Jacques Boistel* et *Édouard Coraboeuf,* Rôle joué par les ions Na^+ dans la genèse de l'activité électrique du tissu nerveux d'Insecte :

Page 1781, cette Note devait être accompagnée de la figure qui a été placée par erreur page 1779 dans le corps de la Note de MM. Jean Malmejac, Georges Chardon et Richard Fredenucci.

(*Comptes rendus* du 24 novembre 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Félix Pollaczek,* Détermination de différentes fonctions de répartition relatives à un groupe de lignes téléphoniques sans dispositif d'attente :

Page 1827, dans l'équation (6), *au lieu de* $\varepsilon_2 - (\zeta - \sigma_\lambda - q)$, *lire* $\varepsilon_2(-\zeta - \sigma_\lambda - q)$.
» 1828, dans l'équation (8), *au lieu de* $F_s(1, z)$, *lire* $[F_s(1, z)]^{-1}$.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 FÉVRIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques pour une cheminée déversante avec influence de la hauteur de chute dans le cas d'une turbine avec régulateur.* Note de M. **Léopold Escande.**

Méthode pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximum pour une cheminée d'équilibre à étranglement associée au fonctionnement des turbines avec régulateur.

Dans un travail précédent (1), nous avons étudié les manœuvres rythmiques les plus dangereuses dans le cas d'une chambre d'équilibre déversante en négligeant l'influence des variations de la hauteur de chute due aux oscillations du plan d'eau.

Dans une Note plus récente (2), nous avons tenu compte de cet élément en supposant que les manœuvres correspondent à l'ouverture ou à la fermeture d'un orifice de section constante.

Nous envisageons aujourd'hui le cas d'un groupe dont le régulateur intervient pour maintenir la puissance hydraulique constante, comme la puissance électrique, ce qui se traduit par la relation suivante entre grandeurs relatives, avec les notations déjà utilisées (2) :

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{U}{U_0} = u = \frac{H_0}{H_0 + P_0 + Z} \neq 1 - \frac{Z + P_0}{H_0} = 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0},$$

on en déduit

$$\frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} = -\frac{v}{h_0}.$$

ainsi que la forme prise par les équations générales :

$$v\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z \pm p = 0,$$

$$w = v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0},$$

$$p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0}\right)^2.$$

Nous conservons les mêmes hypothèses et nous considérons la même succession de manœuvres que dans nos études précédentes.

1. A l'instant initial, le débit des turbines est nul et le déversement s'achève. w étant négatif, les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz}+z-p=0,$$
$$w=v, \qquad p=p_0 w^2=p_0 v^2.$$

La courbe (z, v) part du point $A_0(a, 0)$ de l'axe Oz. a désignant la cote du seuil déversant en grandeur relative. En A_0 la tangente est verticale et le centre de courbure est à l'origine des coordonnées.

La courbure (z, v) se construit au moyen de la parabole P d'équation

$$z=p_0 v^2.$$

En A_1, point d'intersection de la courbe (z, v) et de la parabole P, la tangente est horizontale, les vitesses v et w sont maxima en valeur absolue.

2. L'appel des turbines se produit instantanément et les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz}-\frac{v}{h_0}+z-p=0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz}=-\frac{-\frac{v}{h_0}+z-p}{v},$$
$$w=v+1-\frac{z}{h_0}-\frac{p_0}{h_0},$$
$$p=p_0 w^2=p_0\left(v+1-\frac{z}{h_0}-\frac{p_0}{h_0}\right)^2.$$

Le point de fonctionnement saute en A'_1 de coordonnées

$$z'_1=z_1, \qquad v'_1=v_1-1+\frac{z_1}{h_0}+\frac{p_0}{h_0},$$

où la normale à la courbe (z, v) est parallèle à la droite Δ' d'équation $v=2h_0 z$.

Le rayon de courbure en A'_1 est

$$\rho'_1=\frac{|v'_1|}{h_0^3}(h_0^2+1)^{\frac{3}{2}}.$$

La construction de la normale en un point M de la courbe (z, v) au-delà de A'_1 utilise un calque sur lequel sont tracés les axes rectangulaires $v'O'z'$ et deux branches de parabole :

P′ d'équation $z'=p_0 v'^2$;

— P′ d'équation $z'=-p_0 v'^2$.

On trace sur le graphique la droite Δ d'équation

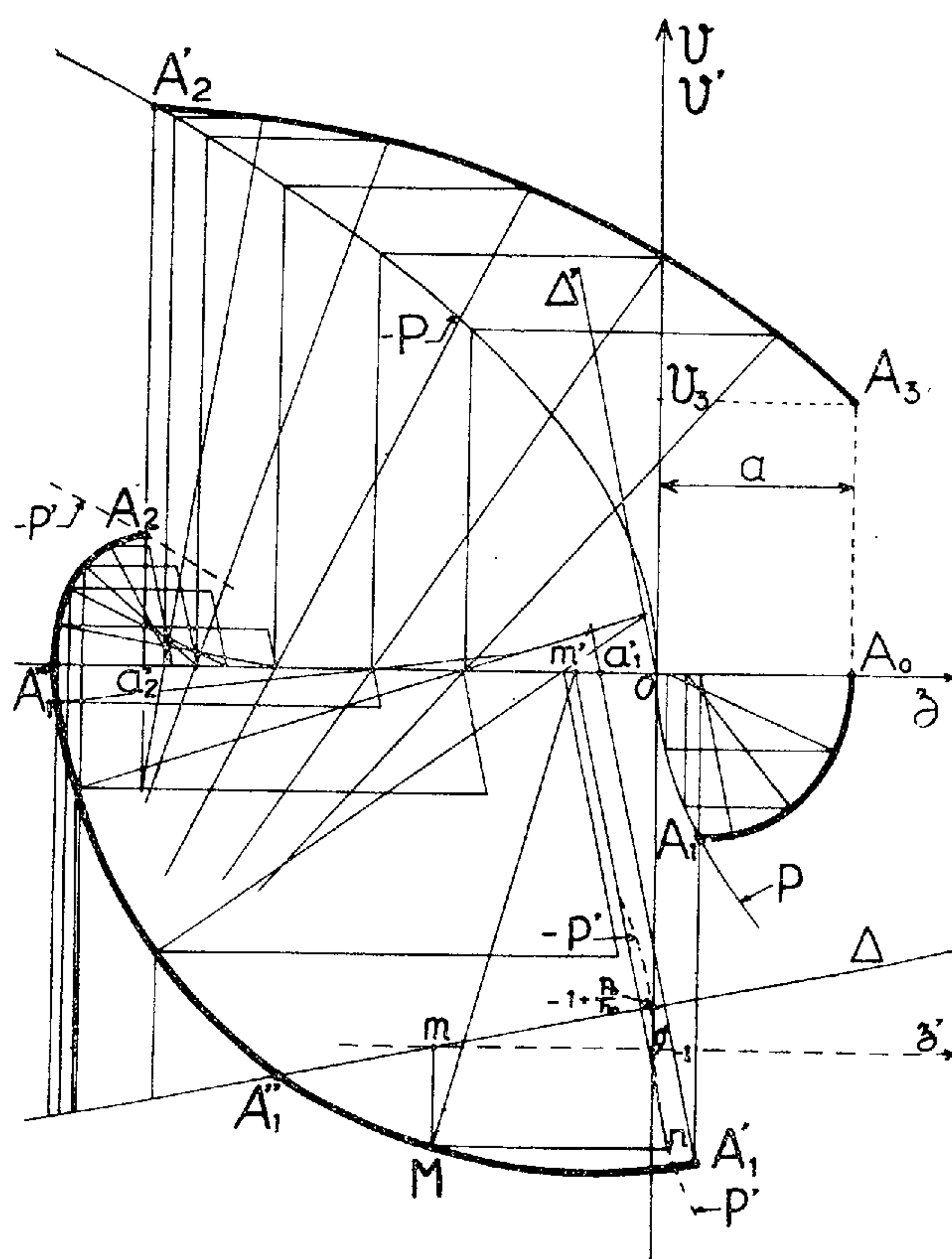
$$v=-1+\frac{z}{h_0}+\frac{p_0}{h_0}.$$

Cette droite est normale à Δ' quand les systèmes zOv et $z'O'v'$ sont parallèles.

La normale Mm' en M s'obtient par la construction suivante :

— On superpose le calque au graphique, les axes Ov et $O'v'$ étant confondus et l'axe $O'z'$ passant par l'intersection m de la droite Δ et de la verticale de M.

— L'horizontale de M coupe alors P' en n et la parallèle nn' à Δ' rencontre Oz au point m'.



La courbe (z, v) rencontre la droite Δ au point A''_1 ou w et p sont nuls.

Au-dessus de A''_1, w devient positif et l'équation des forces vives s'écrit

$$v\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z + p = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{-\frac{v}{h_0} + z + p}{v}.$$

La parabole utilisée sur le calque est maintenant $-P'$.

La courbe (z, v) coupe l'axe des z au point A'''_1 où la tangente est verticale. Elle s'élève jusqu'à l'instant t_2 où elle rencontre la parabole $-P'$ en un point A_2 où la tangente est parallèle à Δ : en A_2 la vitesse w est maximum et la fermeture complète instantanée du débit de la turbine intervient.

3. Les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz}+z+p=0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz}=-\frac{z+p}{v},$$

$$w=v \qquad p=p_0w^2=p_0v^2.$$

Le point de fonctionnement saute de $A_2(z_2, v_2)$ en A'_2 de coordonnées

$$z'_2=z_2, \qquad v'_2=v_2+1-\frac{z_2}{h_0}-\frac{p_0}{h_0}.$$

En ce point la tangente est horizontale et le centre de courbure se confond avec la projection a'_2 de A'_2 sur l'axe Oz.

La construction se poursuit en utilisant la parabole des normales $-P$ d'équation $z=p_0v^2$ jusqu'au point $A_3(a, v_3)$ correspondant à l'instant où le plan d'eau atteint le seuil déversant de cote a au-dessus du niveau statique en grandeur relative.

Le débit qui arrive à cet instant dans la cheminée d'équilibre est $Q_3=v_3Q_0$.

4. Comme nous l'avons montré dans nos travaux antérieurs [3], la durée θ du déversement et le volume total déversé Ω_d sont donnés à partir de $Q_3=fW_3$ par les formules

$$\theta=\frac{LW_0}{g\sqrt{AP_0}}\operatorname{arctg}\frac{W_3}{W_0}\sqrt{\frac{P_0}{A}},$$

$$\Omega_d=\frac{W_0^2}{2g}\frac{Lf}{P_0}\operatorname{Log}\left[1+\frac{P_0}{A}\frac{W_3^2}{W_0^2}\right].$$

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 837.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 501.
(3) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

M. **Raymond Poisson** adresse en hommage une série de tirages à part de ses travaux et deux Ouvrages intitulés : *Contribution à l'étude des Hémiptères aquatiques* et *Faune de France*. 61 : *Hétéroptères aquatiques*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Léon Binet** est désigné pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu à Pavie, du 2 au 7 mai 1959, en mémoire de **Lazzaro Spallanzani**.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1959, ouvert en la séance du 26 janvier, est clos en celle du 2 février.

53 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière, médaille Émile Picard.* — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, G. Darmois, M. Fréchet.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Boileau, Arthur du Fay.* — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. Astronomie : *Prix Benjamin Valz.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, P. Montel, A. Pérard, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, G. Darmois, P. Tardi.

IV. Géographie : *Prix Tchihatchef.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. M. de Broglie, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard.

VI. Physique : *Prix Henri de Parville, Pierson-Perrin.* — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, N....

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, Jecker, L. La Caze, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Rochat-Juliard, prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en 1940-1945.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, P. Lebeau, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron.

VIII. Géologie : *Prix Delesse, André-C. Bonnet, fonds des Jeunes géologues.* — MM. Ch. Jacob, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine, L. Moret, Jean Wyart.

IX. Physique du Globe : *Fondation Fernand Holweck.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Pérard, R. Courrier, J. Cabannes, G. Darrieus, G. Ribaud, P. Tardi, A. Léauté.

X. Botanique : *Prix Montagne, Foulon, Auguste Chevalier.* — MM. G. Bertrand, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, L. Plantefol, R. Gautheret.

XI. Zoologie : *Prix Pouchard.* — MM. P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy, N....

XII. Économie rurale : *Prix Paul Marguerite de la Charlonie, Nicolas Zvorikine, Foulon.* — MM. G. Bertrand, R. Souèges, R. Courrier,

R. Heim, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine.

XIII. MÉDECINE ET CHIRURGIE : *Prix Montyon, Bréant, Chaussier, Bellion, Lannelongue.* — MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

XIV. CANCER ET TUBERCULOSE : *Prix Bariot-Faynot, fondation Roy-Vaucouloux.* — MM. L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XV. PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon, fondation du Docteur et de Madame Peyré.* — MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain, R. Fabre.

XVI. STATISTIQUE : *Prix Montyon.* — MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, G. Darmois, R. Brard.

XVII. HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES : *Prix Binoux.* — MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, René Garnier.

XVIII. OUVRAGES DE SCIENCES : *Prix Henri de Parville.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. G. Ribaud, L. Fage, A. Pérard.

XIX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier.

XX. *Prix Henri Becquerel, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, d'Aumale, Berthault, fonds des Laboratoires, Doistau-Émile Blutet, fondation Richard, fonds des Bourses, fonds d'Assistance.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

XXI. *Prix Petit d'Ormoy* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, P. Chevenard, G. Ribaud.

XXII. *Prix Ernest Dechelle* (SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES). — MM. L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, A. Pérard, J. Cabannes, G. Ribaud.

XXIII. *Prix fondé par l'État* (GRAND PRIX DES SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES). — Le Secrétaire perpétuel et les Membres de la Division des sciences chimiques et naturelles; les Membres libres, non résidants ou industriels considérés comme appartenant à cette division : MM. E. Sergent, G. Ramon, L. Hackspill, P. Bouin, A. Portevin, P. Chevenard, J. Tréfouël, A. Lacassagne, E. Guyénot, R. Perrin, A. Vandel, G. Delépine, L. Moret.

XXIV. *Prix Jérôme Ponti* (SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES). —

MM. M. Delépine, Ch. Jacob, P. Lebeau, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier, R. Heim.

XXV. *Prix Général Muteau* (SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES). — MM. G. Bertrand, M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier.

XXVI. *Prix Marie-Guido Triossi* (SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES). — MM. M. Delépine, Ch. Jacob, L. Fage, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim.

XXVII. *Prix Lallemand.* — MM. P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, G. Guillain, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

XXVIII. *Prix Serres.* — MM. P. Portier, É. Roubaud, L. Fage, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, P.-P. Grassé, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XXIX. *Prix Jean-Jacques Berger.* — MM. G. Bertrand, Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, L. Fage, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier.

XXX. *Prix Henry Wilde.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, A. de Gramont, L. de Broglie, G. Fayet, É.-G. Barrillon, A. Portevin, R. Courrier, J. Cabannes.

XXXI. *Prix Albert Ier de Monaco.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon, L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

XXXII. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. A. Portevin, L. de Broglie, R. Courrier; J. Cabannes, G. Ribaud; G. Bertrand, P. Lebeau; P. Portier, L. Binet.

XXXIII. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Chr. Champy, R. Fabre.

XXXIV. *Fondation Jaffé.* — MM. A. Portevin, É.-G. Barrillon; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus, s'il y a lieu, à la suite d'une discussion préliminaire.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

1° de la seconde assemblée du **Contamination by Extra-Terrestrial Exploration** (**Cetex**) qui aura lieu à La Haye, les 9 et 10 mars 1959 ;

2° de la seconde assemblée que le **Comittee of Space Research** tiendra à La Haye du 12 au 14 mars 1959;

3° du **VI° Congrès international de l'assemblée pour l'étude du quaternaire** (**Inqua**), qui aura lieu à Varsovie et Cracovie en 1961.

Le Bureau scientifique de l' **Ambassade de France a Londres**, adresse une liste de bourses offertes aux chercheurs français par divers établissements anglais.

Le Conseil national des recherches scientifiques de Rome, signale que le prix Christophe Colomb, de 5 000 000 de lires sera décerné à des travaux relatifs aux Télécommunications et invite l'Académie à présenter avant le 30 juin, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Colloques nationaux du Centre national de la recherche scientifique. *Colloque national de magnétisme, commémoratif de l'œuvre de Pierre Weiss.*

ARITHMÉTIQUE. — *Nombre de solutions de l'équation et de l'inéquation diophantiennes linéaires à trois inconnues* (¹). Note de M. **Eugène Ehrhart**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On ramène $(X/a)+(Y/b)+(Z/c)<n$ au cas $n=1$ (a, b, c, n entiers positifs). Si a, b, c sont premiers deux à deux, on désigne par r', r les restes de la division par excès et par défaut de n par abc; on exprime le nombre $N_{0,n}$ de solutions en entiers positifs *ou nuls* de $aX+bY+cZ=n$ par $N_{0,r'}$, ou aussi par le nombre N_r de solutions en entiers positifs de $aX+bY+cZ=r$.

Lemme 1. — *Soient a, b, c premiers deux à deux, r, r' des entiers et p, p' les nombres de solutions de $aX+bY+cZ=r$, $aX+bY+cZ=r'$ telles que l'une au moins des inconnues soit nulle (les autres étant des entiers positifs ou nuls). $r+r'=abc$ entraîne $p+p'=a+b+c$.*

Le plan $aX+bY+cZ=r$ est coupé par OX, OY, OZ en A, B, C et par les droites $(Y=0, Z=ab)$, $(X=0, Z=ab)$ en A′, B′. a, b, c étant premiers deux à deux, les côtés des triangles ABC, A′B′C′ sont des droites réticulaires et p, p' sont les nombres de leurs points entiers périphériques. Le vecteur joignant deux points entiers consécutifs de AA′ a pour composantes $(c, 0, -a)$. La projection de AA′ sur OX a pour longueur bc. La mesure *réticulaire* de AA′ est donc b. De même les mesures réticulaires de BB′ et de AB + B′A′ sont a et c. On en déduit que $p+p'=a+b+c$.

Lemme 2. — *Soient a, b, c premiers deux à deux et q, r le quotient et le reste de la division de l'entier D par abc. Les nombres p_D, p_r des solutions de $aX+bY+cZ=D$, $aX+bY+cZ=r$ telles que l'une au moins des inconnues soit nulle (les autres étant des entiers positifs ou nuls) sont liés par*

$$p_D=p_r+q(a+b+c).$$

OX, OY, OZ coupent le plan $aX+bY+cZ=D$ en A, B, C. Le plan $z=qab$ coupe AC, BC en A′, B′. p_D et p_r sont les nombres de points entiers périphériques des triangles ABC et A′B′C′. AA′, BB′ et AB — A′B′ ont pour mesures réticulaires qb, qa et qc. D'où $p_D-p_r=qa+qb+qc$.

Théorème 1. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux, q le quotient par excès de la division de l'entier n par abc et r son reste. Le nombre* $N_{0,n}$ *de solutions en entiers positifs ou nuls de* $aX+bY+cZ=n$ *est lié au nombre* N_r *de solutions en entiers positifs de* $aX+bY+cZ=r$ *par*

$$N_{0,n}=N_r+\frac{q}{2}(n-r+a+b+c); \tag{1}$$

en particulier si, sans être nul, $r<a+b+c$

$$N_{0,n}=\frac{q}{2}(n-r+a+b+c).$$

Si $r=0$ *il faut remplacer* N_r *par* 1 [2].

1° $r=0$. — Le nombre de points entiers périphériques du triangle découpé par les plans de coordonnées dans le plan $aX+bY+cZ=qabc$ est $p=q(a+b+c)$. Or $N_{0,qabc}=N_{qabc}+p$. Mais d'après la formule (3) de la Note 18 $N_{qabc}=1+(1/2)(qabc-a-b-c)$. Donc $N_{0,qabc}=1+(q/2)(qabc+a+b+c)$.

2° *Cas général.* — Soit q' le quotient par défaut de n par abc et r' son reste et soient p_n, p_r, $p_{r'}$ les nombres de solutions de $aX+bY+cZ=K$ telles que l'une au moins des inconnues soit nulle (les autres étant des entiers positifs ou nuls) quand K prend respectivement les valeurs n, r, r'. D'après (1) de la Note 18

$$N_{0,n}=N_n+p_n=N_{r'}+\frac{q'}{2}(q'abc+2r'-a-b-c)+p_n.$$

Pour montrer que

$$N_{0,n}=N_r+\frac{q'+1}{2}(q'abc+r'-r+a+b+c),$$

il faut donc prouver que

$$N_r-N_{r'}=p_n+\frac{q'}{2}(r+r'-2a-2b-2c)-\frac{1}{2}(q'abc+r'-r+a+b+c),$$

ou, en tenant compte de $r+r'=abc$ et de $p_n=p_{r'}+q'(a+b+c)$, fourni par le lemme 2,

$$N_r-N_{r'}=p_{r'}+\frac{1}{2}(r'-r-a-b-c). \tag{2}$$

Mais $\Delta_{r'}=\Delta_r$ (Note 18, théorème 2) donne

$$N_{r'}+\frac{p_{r'}}{2}-\frac{r'^2}{2abc}=N_r+\frac{p_r}{2}-\frac{r^2}{2abc},$$

ou

$$N_r - N_{r'} = \frac{p_{r'} - p_r}{2} + \frac{(r'-r)(r'+r)}{2abc},$$

identique à (2), puisque $r + r' = abc$ et $p_r = a + b + c - p_{r'}$ (lemme 1).

THÉORÈME 2. — *Soient a, b, c premiers deux à deux. Le nombre $N_{0,qabc-r}$ de solutions en entiers positifs ou nuls de $aX + bY + cZ = qabc - r$ et les nombres N_{qabc+r} et N_r de solutions en entiers positifs de $aX + bY + cZ = qabc + r$ et $aX + bY + cZ = r$ sont liés par*

$$N_{0,qabc-r} + N_{qabc+r} = 2N_r + q^2 abc;$$

en particulier si, sans être nul, $r < a + b + c$

$$N_{0,qabc-r} + N_{qabc+r} = q^2 abc.$$

Si $r = 0$, il faut remplacer N_r par 1.

En effet si $r < abc$ d'après (1) et la formule (1) de la Note 18

$$N_{0,qabc-r} = N_r + \frac{q}{2}(qabc - 2r + a + b + c)$$

et

$$N_{qabc+r} = N_r + \frac{q}{2}(qabc + 2r - a - b - c).$$

Si $r \geqq abc$, on fait la division de r par abc et l'on pose $r = \lambda abc + r'$, où $r' < abc$; on trouve le même résultat final ([3]).

THÉORÈME 3. — *Soient a, b, c des entiers premiers deux à deux et q, r le quotient et le reste de la division de l'entier n par abc. Le nombre $N_{0,n}$ de solutions en entiers positifs ou nuls de $aX + bY + cZ = n$ est lié à $N_{0,r}$ par*

$$N_{0,n} = N_{0,r} + \frac{q}{2}(n + r + a + b + c).$$

D'après une remarque fondamentale d'Euler $N_{0,n}$ est le coefficient de X^n dans le développement en série entière de $f(X) = 1/[(1 - X^a)(1 - X^b)(1 - X^c)]$. Donc $N_{0,n} = f^{(n)}_{(0)}/n!$.

Décomposons $f(X)$ en éléments simples

$$f(X) = \frac{B}{(X-1)^2} + \frac{C}{(X-1)^3} + \sum \frac{A_i}{X - \alpha_i}$$

et

$$f^{(n)}_{(X)} = (n+1)!\frac{(-1)^n B}{(X-1)^{n+2}} + \frac{(n+2)!}{2}\frac{(-1)^n C}{(X-1)^{n+3}} + (-1)^n n! \sum \frac{A_i}{(X-\alpha_i)^{n+1}}.$$

D'où

$$N_{0,n} = (n+1)B - \frac{(n+1)(n+2)}{2}C - \sum \frac{A_i}{\alpha_i^{n+1}} = g(n) - \sum \frac{A_i}{\alpha_i^{r+1}},$$

où $B = (a + b + c - 3)/2abc$ et $C = -1/abc$, car $\alpha_i^{qabc} = 1$ pour tout pôle α_i

de $f(x)$. Par suite

$$N_{0,n} - N_{0,r} = g(n) - g(r) = (n-r)\left[B - \frac{C}{2}(n+r+3)\right] = \frac{q}{2}(n+r+a+b+c).$$

THÉORÈME 4. — *Soient a, b, c, K des entiers positifs quelconques. Les nombres n', n de solutions en entiers positifs des inéquations*

$$\frac{X}{a} + \frac{Y}{b} + \frac{Z}{c} < K \quad \text{et} \quad \frac{X}{a} + \frac{Y}{b} + \frac{Z}{c} < 1$$

sont liés par

$$(3) \qquad n' = Kn + \frac{abc}{6}K^3 - \frac{K^2}{4}\left(ab+bc+ca+\frac{abc}{m}\right) + K\left(\frac{ab+bc+ca}{4} + \frac{abc}{4m} - \frac{abc}{6} + 1\right) - 1,$$

où m désigne le plus petit commun multiple de a, b, c.

Cette relation s'obtient en explicitant la formule $\Delta' = K\Delta$ relative aux excès de polyèdres entiers homothétiques (Note 11) pour le tétraèdre (o, o, o), (a, o, o), (o, b, o), (o, o, c) et son homothétique par rapport à l'origine dans le rapport K.

(1) Suite des Notes 17 et 18, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2987 et p. 3142.

(2) Pour $X + 2Y + 3Z = n = 6q - r$ ce théorème donne $N_{0,n} = (q/2)(n - r + 6)$, majoré de 1 si $r = 0$. On en déduit que $N_{0,n}$ est l'entier le plus proche de $(n+3)^2/12$, résultat que G. H. Hardy a établi par la méthode d'Euler.

(3) Le théorème 1 ci-dessus ou le théorème 4 de la Note 18 sont également vrais si $r \geqq abc$ dans $n = qabc - r$ ou dans $D = qabc + r$.

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure des groupes libres.*

Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit G un groupe libre engendré par un ensemble A, fini ou infini, d'éléments générateurs libres. Soit A^* un sous-ensemble propre quelconque (fini ou infini) de A et soit n un entier $\geqq 2$. Répartissons les éléments de C en classes d'équivalence $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ comme suit. Soit c un élément quelconque du groupe G, soit ν_a le degré de c par rapport à l'élément a de A et soit λ_a le nombre de la suite o, 1, ..., $n-1$ qui satisfait la congruence $\nu_a \equiv \lambda_a (\bmod n)$, quel que soit $a \in A^*$. Nous dirons que c fait partie de la classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$. On répartit ainsi les éléments de G en classes d'équivalence d'égale puissance, disjointes deux à deux et dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c. Appelons *produit* de deux classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$

et $M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A^*}$ l'ensemble des éléments de G de la forme bc, $b\in M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$, $c\in M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A^*}$. On a

$$M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*} M^{(n)}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A^*} = M^{(n)}\binom{a}{\nu_a}_{a\in A^*},$$

où ν_a désigne le nombre de la suite 0, 1, ..., $n-1$ qui satisfait la congruence $\nu_a \equiv \lambda_a + \mu_a \pmod{n}$, quel que soit $a\in A^*$. Avec cette loi de composition, les classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ forment un groupe abélien $\Gamma^{(n)*}$ dont l'élément neutre est la classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A^*}$, l'inverse de la classe $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ étant la classe $M^{(n)}\binom{a}{n-\lambda_a}_{a\in A^*}$. En faisant varier n et A^*, on associe ainsi à G une infinité de groupes abéliens $\Gamma^{(n)*}$. Tous ces groupes possèdent des propriétés analogues à celles des groupes $\Gamma^{(n)}$. En particulier, quel que soit le sous-groupe γ d'un groupe $\Gamma^{(n)*}$, la réunion des classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ qui constituent les éléments du groupe γ est un sous-groupe invariant de G. Toute classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A^*}$ est un sous-groupe invariant de G. Mais les classes $M^{(n)}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ n'ont pas un caractère intrinsèque et une classe nulle $M^{(n)}\binom{a}{0}_{a\in A^*}$ contient des éléments libres.

2. Soit G un groupe libre engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments générateurs libres. Faisons correspondre à tout élément a de A un entier $n_a \geqq 2$, cet entier pouvant varier d'un élément à un autre de la base A. Soit c un élément quelconque de G, soit v_a le degré de c par rapport à l'élément a de A et soit λ_a le nombre de la suite 0, 1, ..., n_a-1 qui satisfait la congruence $\lambda_a \equiv v_a \pmod{n_a}$, quel que soit $a\in A$. Nous dirons que l'élément c fait partie de la classe $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$. On répartit ainsi les éléments de G en classes disjointes, d'égale puissance dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c. Appelons produit de deux classes $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ et $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}$ l'ensemble des éléments de G de la forme bc, $b\in M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$, $c\in M^{\{n_a\}}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A}$. On a

$$M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A} M^{\{n_a\}}\binom{a}{\mu_a}_{a\in A} = M^{\{n_a\}}\binom{a}{\nu_a}_{a\in A},$$

où ν_a est le nombre de la suite 0, 1, ..., n_a-1 qui satisfait la congruence $\nu_a \equiv \lambda_a + \mu_a \pmod{n}$ quel que soit $a\in A$. Avec cette loi de composition, les classes $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ forment un groupe abélien $\Gamma^{\{n_a\}}$ dont l'élément neutre est la classe nulle $M^{\{n_a\}}\binom{a}{0}_{a\in A}$, l'inverse d'une classe $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ étant la

classe $M^{\{n_a\}}\binom{a}{n-\lambda_a}_{a\in A}$. Les groupes $\Gamma^{\{n_a\}}$ possèdent également des propriétés analogues à celles des groupes $\Gamma^{(n)}$. En particulier, quel que soit le sous-groupe γ d'un groupe $\Gamma^{\{n_a\}}$, la réunion des éléments de G appartenant aux classes $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A}$ qui constituent les éléments de γ est un sous-groupe invariant de G. Mais les classes $M^{\{n_a\}}$ n'ont pas un caractère intrinsèque et une classe nulle $M^{\{n_a\}}\binom{a}{0}_{a\in A}$ peut contenir des éléments libres. En faisant varier l'entier $n=2, 3, \ldots$ ainsi que l'ensemble $\{n_a\}$, on associe ainsi à G une nouvelle infinité de groupes abéliens utiles à l'étude de la structure du groupe G et à la recherche de ses sous-groupes invariants.

Si, au lieu de A, on considère un sous-ensemble quelconque A^* de A et si l'on fait correspondre à tout élément a de A^* un entier $n_a \geqq 2$, cet entier pouvant varier d'un élément à l'autre de A^*, en employant les mêmes notations que ci-dessus, on peut répartir les éléments de G en classes $M^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$ d'égale puissance, disjointes deux à deux, dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c et l'on peut définir pour ces classes une loi de composition associative et commutative qui en fait un groupe abélien $\Gamma^{\{n_a\}}\binom{a}{\lambda_a}_{a\in A^*}$. On obtient une infinité de tels groupes associés à G en faisant varier le sous-groupe A^* de A et l'ensemble $\{n_a\}$.

3. Soit G un groupe libre non cyclique, engendré par un ensemble A (fini ou infini) d'éléments générateurs libres. Soit n un entier $\geqq 2$, soit t un entier fixe $\geqq 2$, mais non supérieur au nombre d'éléments de A, soit c un élément quelconque du groupe G, soit $A_t=\{a_1, a_2, \ldots, a_t\}$ un système quelconque formé de t éléments distincts de A, soit ρ_{A_t} le degré de c par rapport à l'ensemble des éléments de A_t et soit λ_{A_t} le nombre de la suite $0, 1, \ldots, n-1$ qui satisfait la congruence $\lambda_{A_t}\equiv\rho_{A_t} \pmod n$. Nous dirons que c est la classe $M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$. On répartit ainsi à nouveau les éléments de G en classes d'équivalence d'égale puissance, disjointes deux à deux, dont chacune contient avec tout élément c de G la classe entière des éléments de G conjugués à c. Appelons encore produit de deux classes $M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$ et $M^{(n)}\binom{A_t}{\mu_{A_t}}_{A_t\subset A}$ l'ensemble des éléments de G de la forme bc, $b\in M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$, $c\in M^{(n)}\binom{A_t}{\mu_{A_t}}_{A_t\subset A}$. On a

$$M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_A}_{A_t\subset A} M^{(n)}\binom{A_t}{\mu_{A_t}}_{A_t\subset A} = M^{(n)}\binom{A_t}{\nu_{A_t}}_{A_t\subset A},$$

où $\nu_{A_t}\equiv\lambda_{A_t}+\mu_{A_t} \pmod n$ quel que soit le système A_t formé de t éléments distincts de A. Avec cette loi de composition, les classes $M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$ forment

à leur tour un groupe abélien $\Gamma_t^{(n)}$ dont l'élément neutre est la classe nulle $M^{(n)}\binom{A_t}{0}_{A_t\subset A}$ et l'inverse d'une classe $M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$ est la classe $M^{(n)}\binom{A_t}{n-\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$. En faisant varier n et t, on associe ainsi à G une nouvelle infinité de groupes abéliens dont chaque sous-groupe permet de déceler un sous-groupe invariant de G. Mais ici encore les classes $M^{(n)}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$ n'ont pas un caractère intrinsèque et une classe nulle contient des éléments libres de G.

En prenant au lieu de A un sous-ensemble propre quelconque A^* de A on peut encore répartir d'une infinité de façons en classe d'équivalence les éléments de G en se donnant un entier fixe quelconque $n \geqq 2$ et en considérant le degré de tout élément c de G par rapport aux systèmes de t éléments de A^*, t désignant un entier fixe quelconque $\geqq 2$, mais n'excédant pas le nombre d'éléments de A^*. On peut définir pour ces classes une loi de composition commutative et associative qui en fait un groupe abélien $\Gamma_t^{(n)*}$ et ces groupes abéliens permettent à leur tour de déceler des sous-groupes invariants du groupe G.

On peut aussi envisager les systèmes de t éléments de A ou d'un sous-ensemble A^* de A et de faire correspondre à chacun de ces systèmes un entier $\geqq 2$ qui peut varier d'un système à l'autre, ce qui conduit aux classes $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$ et $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A^*}$ et il existe une loi de composition commutative et associative de ces différentes classes qui conduit aux groupes abéliens $\Gamma^{\{n_{A_t}\}}$ et $\Gamma^{\{n_{A_t}\}*}$ associés au groupe G. Quel que soit le sous-groupe γ d'un de ces groupes abéliens, la réunion des classes $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A}$ ou $M^{\{n_{A_t}\}}\binom{A_t}{\lambda_{A_t}}_{A_t\subset A^*}$ qui en sont les éléments est un sous-groupe invariant de G.

Tous ces groupes abéliens sont intimement liés à la structure d'un groupe libre, ils permettent de déceler une infinité indénombrable de sous-groupes invariants dans tout groupe libre engendré par un ensemble infini A d'éléments générateurs libres, ils facilitent la recherche des éléments libres de G et ils permettent d'établir l'existence de classes très étendues d'éléments non libres.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la résolution d'une équation fonctionnelle particulière*. Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

L étant un opérateur linéaire étudié dans une Note précédente [1], on résout l'équation $L(f) = h(z)$ en soumettant les fonctions entières $f(z)$ et $h(z)$ à des conditions de croissance.

L'opérateur L est tel que $\{L(f)\}^{(\beta)} = L(f^{(\alpha)})$; on le suppose applicable à toutes les fonctions entières de croissance (σ, τ) avec $\sigma < 1$; si $f(z)$ est l'une

de ces fonctions, on sait que $L(f)$ est une fonction entière de croissance (σ', τ') [1]. On cherche les solutions entières $f(z)$ de croissance (σ, τ) de l'équation

$$L(f) = h(z), \tag{1}$$

où $h(z)$ est une fonction entière de croissance (σ', τ'). Si l'opérateur L est défini par les coefficients $l^{k'}_{k+\alpha r}$, on pose

$$A_{k,k'} = \sum_{r=0}^{\infty} l^{k'}_{k+\alpha r} D^{\beta r} \qquad (0 \leq k < \alpha),$$

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{z^n}{n!}, \qquad f_k(z) = \sum_{q=0}^{\infty} a_{k+\alpha q} \frac{z^{\beta q}}{(\beta q)!}, \qquad (0 \leq k' < \beta),$$

où D est le symbole de la dérivation. Soit $h_{k'}(z)$ la dérivée d'ordre k' de l'ensemble des termes en $z^{k'+\beta q}$ du développement en série de $h(z)$. L'équation proposée (1) est équivalente au système

$$E_{k'} = \sum_{k=0}^{\alpha-1} A_{k,k'}(f_k) - h_{k'}(z) = 0 \qquad (k' = 0, \ldots, \beta - 1). \tag{2}$$

On forme les déterminants extraits de la matrice $(A_{k,k'})$; soit ρ le rang maximum de ceux qui ne sont pas nuls. Trois cas sont à envisager.

1. $\rho = \alpha = \beta$. Du système (2) on tire

$$|A_{k,k'}|(f_k) = |A_{k,k'}|_k(h) \qquad (k = 0, \ldots, \alpha - 1). \tag{3}$$

le second membre exprime qu'on remplace les éléments de la $k^{\text{ième}}$ colonne du déterminant $|A_{k,k'}|$ par les fonctions $h_{k'}(z)$ correspondantes. Si dans la série formelle $|A_{k,k'}|$ le premier terme non nul est en $D^{p\alpha}$, les solutions des équations (3) sont solutions des équations $|A_{k,k'}|E_{k'} = 0$ ou $D^{p\alpha}E_{k'} = 0$ $(0 \leq k' < \alpha)$. Aussi introduit-on des fonctions $F(z)$ et $H(z)$ telles que $D^{p\alpha}F = f(z)$ et $D^{p\alpha}H = h(z)$; l'égalité $L(F) = H(z)$ entraîne $L(f) = h(z)$; et réciproquement à une solution de $L(f) = h(z)$, si elle existe, on associe une solution d'une équation $L(F) = H(z)$ obtenue par $p\alpha$ intégrations successives. En utilisant des notations analogues, l'égalité $L(F) = H(z)$ est équivalente au système

$$E'_{k'} = \sum_{k=0}^{\alpha-1} A_{k,k'}(F_k) - H_{k'}(z) = 0 \qquad (k' = 0, \ldots, \alpha - 1), \tag{4}$$

d'où l'on tire les relations

$$|A_{k,k'}|(F_k) = |A_{k,k'}|_k(H) \qquad (k = 0, \ldots, \alpha - 1) \tag{5}$$

qui livrent les fonctions $F_k^{(p\alpha)}(z) = f_k(z)$, solutions des équations $E_{k'} = 0$.

Si $p = 0$ l'équation (1) admet une seule solution; l'opérateur L admet un inverse unique (à droite et à gauche). Si p est positif, l'équation (1) admet une infinité de solutions qui ne diffèrent entre elles que par des polynomes, solutions de l'équation $L(f) = 0$; en effet le développement en série formelle d'un au moins des mineurs non nuls de $|A_{k,k'}|$ comporte une puissance de D inférieure à $p\alpha$; si $(p - p_k)\alpha$ est le plus petit des exposants de D dans les mineurs obtenus en supprimant la colonne de rang k et si, pour une valeur particulière de k, p_k est positif, la fonction $f_k(z)$ correspondante n'est déterminée qu'à un polynome en z^α de degré maximum $p_k - 1$ près, auquel correspond un polynome en z de degré maximum $k + (p_k - 1)\alpha$ dans l'expression de $f(z)$; les différents polynomes ainsi obtenus ne sont pas en général indépendants. Enfin on remarque que, si $f(z)$ est une fonction entière du type τ de l'ordre σ, il en est de même de $L(f)$.

2. $\rho = \beta < \alpha$. On choisit un déterminant Δ de rang β non nul. On prend arbitrairement les fonctions entières de croissance $(\sigma', \tau') f_{k_1}(z)$ dont l'indice k_1 n'est l'indice d'aucune colonne de Δ et l'on retranche de $h_{k'}(z)$ la somme correspondante $\Sigma A_{k_1,k'}(f_{k_1})$; on est ainsi ramené au cas précédent. L'équation (1) admet donc une infinité de solutions entières de croissance (σ, τ).

3. $\rho < \beta$. On choisit parmi les déterminants non nuls de rang ρ, extraits de la matrice $(A_{k,k'})$, un de ceux où l'exposant de D du premier terme du développement en série formelle est le plus petit possible; soit Δ divisible par $D^{p\beta}$ sans l'être par une puissance plus élevée de D. S'il existe une fonction $f(z)$ telle que $L(f) = h(z)$, il existe une fonction $H(z)$ telle que $L(F) = H(z)$ avec $D^{p\alpha}F = f(z)$ et $D^{p\beta}H = h(z)$ et réciproquement. On associe donc au système (2) le système

$$(6) \qquad E'_{k'} = \sum_{k=0}^{\alpha-1} A_{k,k'}(F_k) - H_{k'}(z) = 0 \qquad (k' = 0, \ldots, \beta - 1).$$

La condition nécessaire et suffisante pour que le système (2) soit possible est que les déterminants caractéristiques du système (6) soient tous nuls pour une fonction $H(z)$ telle que $D^{p\beta}H = h(z)$. En effet, si cette condition n'est pas remplie, le système (6) et les équations $L(F) = H(z)$ et $L(f) = h(z)$ sont impossibles. Si elle est remplie, les relations

$$(7) \qquad \Delta(F_k) = \Delta_k\{H - \Sigma A_{k_1}(F_{k_1})\},$$

où k est l'indice d'une colonne de Δ et où le second membre exprime qu'on remplace dans Δ les éléments de la colonne de rang k par les fonctions correspondantes $H_{k'}(z) - \Sigma A_{k_1,k'}(F_{k_1})$ (somme étendue aux indices k_1 distincts de ceux des colonnes de Δ), donnent les solutions des équations $\Delta E'_{k'} = 0$, soit $D^{p\beta}E'_{k'} = 0$ ou $E_{k'} = 0$ $(0 \leq k' < \beta)$. Ces relations livrent les fonctions

$F_k^{(\rho\beta)}(z) = f_k(z)$ et l'on peut prendre arbitrairement les fonctions entières de croissance $(\sigma', \tau')f_{k_1}(z)$.

Les β-ρ relations nécessaires et suffisantes sont de la forme

$$\Delta'(h_{k'_1}) = \Sigma M'_{k'}(h_{k'}) \quad \text{avec} \quad \Delta = D^{\rho\beta}\Delta' \quad \text{et} \quad M_{k'} = D^{\rho\beta} M'_{k'},$$

où k'_1 n'est l'indice d'aucune ligne de Δ et où la somme est étendue à tous les indices k' des lignes de Δ; $M_{k'}$ est un déterminant de rang ρ extrait de la matrice $(A_{k,k'})$, comportant $\rho - 1$ lignes communes avec Δ. Ces relations livrent les fonctions $h_{k'_1}(z)$ si l'on connaît les fonctions $h_{k'}(z)$. On remarque que, si ces égalités sont vérifiées, on peut prendre pour $H(z)$ toute fonction telle que $D^{\rho\beta}H = h(z)$, et en particulier dans les égalités (7); le système (2) se réduit en effet à ses équations principales.

Dans le cas où $\rho = \alpha$, si $f(z)$ est une fonction entière du type τ de l'ordre σ, $L(f)$ est une fonction entière du type τ' de l'ordre σ'; si l'équation (1) admet une infinité de solutions,, elles ne diffèrent que par des polynomes.

Si l'un des déterminants de rang α extraits de la matrice $(A_{k,k'})$ n'est ni nul, ni divisible par D, l'opérateur L applique de façon biunivoque la classe des fonctions entières $f(z)$ de croissance (σ, τ) sur la classe des fonctions entières $h(z)$ de croissance (σ', τ'), vérifiant les relations $\Delta(h_{k'_1}) = \Sigma M_{k'}(h_{k'})$. On peut lui associer un opérateur inverse $\overline{L}$ satisfaisant à l'égalité $D^{\alpha}\overline{L} = \overline{L}D^{\beta}$.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) H. Mascart, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3307.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Trois théorèmes concernant l'expérience dans le cas continu.* Note (*) de MM. **Miloslav Driml** et **Otto Hanš**, présentée par M. Maurice Fréchet.

MM. Miloslav Driml et Antonín Špaček ont formulé (1) un problème de la théorie de l'expérience dans le cas continu et ils ont démontré quelques théorèmes concernant ce problème. Dans cette Note nous considérons un problème semblable et nous allons formuler trois théorèmes.

Les définitions des notions utilisées dans cette Note peuvent être trouvées dans (2) et les intégrales considérées sont celles de Bochner. Un élément aléatoire est considéré comme défini, s'il est défini dans un ensemble de probabilité 1.

Le problème en question est le suivant : Soit $T_t(\omega, x)$ une transformation aléatoire pour chaque $t \geq 0$ fixé, qui pour $\omega \in \Omega$ fixé est une transformation de l'espace X en soi et soit $\varphi(\omega)$ un élément aléatoire. Il s'agit d'une construction successive appropriée d'un élément aléatoire $x_t(\omega)$ qui dépend du paramètre t et dont les valeurs appartiennent à X. En exploitant seulement les valeurs pour

ainsi dire passées (avec un retard 1) de $T_s(\omega, x_s(\omega))$ pour $s \leqq t-1$, la construction de $x_t(\omega)$ doit être telle, que $x_t(\omega)$ converge presque sûrement vers $\varphi(\omega)$ pour $t \to \infty$.

THÉORÈME 1. — *Soit* $(\Omega, \mathfrak{S}, \mu)$ *un champ de probabilité,* X *un espace séparable de Banach,* $c(\omega)$ *un nombre aléatoire,* $\varphi(\omega)$ *un élément aléatoire et soit* $f_t(\omega)$ *pour chaque* $t \geqq 0$ *un élément aléatoire. Soit de plus* $T_t(\omega, x)$ *pour chaque* $t \geqq 0$ *fixé une transformation aléatoire et pour chaque* $\omega \in \Omega$ *fixé une transformation de* $(0, \infty) \times X$ *en* X, *qui est continue pour chaque variable séparément.*

Supposons que

(1) $$\mu\{\omega : c(\omega) < 1\} = 1;$$

(2) $$\mu\{\omega : \lim_{t \to \infty} \| T_t(\omega, \varphi(\omega)) - \varphi(\omega) \| = 0\} = 1;$$

(3) $$\mu\{\omega : \lim_{t \to \infty} \| f_t(\omega) - \varphi(\omega) \| = 0\} = 1;$$

(4) $$\mu\{\omega : \int_0^t \| f_s(\omega) \| \, ds < \infty\} = 1 \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0;$$

(5) $$\left\{ \begin{array}{l} \mu\{\omega : \| T_t(\omega, x) - T_t(\omega, f_t(\omega)) \| \leqq c(\omega) \cdot \| x - f_t(\omega) \| \} = 1 \\ \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0 \text{ et chaque } x \in X. \end{array} \right.$$

Choisissons un élément aléatoire $x_0(\omega)$ *arbitrairement et définissons*

$$x_t(\omega) \equiv x_0(\omega) \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq t \leqq 1;$$

$$x_t(\omega) = \max(0, 2-t)\, x_0(\omega) + \int_{\max(0, t-2)}^{t-1} T_s(\omega, x_s(\omega)) \, ds \qquad \text{pour} \quad t \geqq 1.$$

Sous ces conditions $x_t(\omega)$ *est presque sûrement continu par rapport à* t *et pour chaque* $t \geqq 0$ *fixé un élément aléatoire et nous avons*

$$\mu\{\omega : \lim_{t \to \infty} \| x_t(\omega) - \varphi(\omega) \| = 0\} = 1.$$

Ce théorème est une version continue et modifiée du théorème 2 dans ([2]). Remarquons, que la conditions (5) est beaucoup plus faible que la condition

(5′) $$\left\{ \begin{array}{l} \mu\{\omega : \| T_t(\omega, x) - f_t(\omega) \| \leqq c(\omega) \cdot \| x - f_t(\omega) \| \} = 1 \\ \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0 \text{ et chaque } x \in X \end{array} \right.$$

ou même

(5″) $$\left\{ \begin{array}{l} \mu\{\omega : \| T_t(\omega, x) - T_t(\omega, y) \| \leqq c(\omega) \cdot \| x - y \| \} = 1 \\ \qquad \text{pour chaque } t \geqq 0 \text{ et toute paire } x, y \in X \end{array} \right.$$

puisque les théorèmes suivants sont valables.

THÉORÈME 2. — *Le théorème* 1 *reste valable, si l'on remplace les conditions* (3), (4), *et* (5) *par la condition* (5′).

THÉORÈME 3. — *Le théorème* 1 *reste valable, si l'on supprime l'hypothèse de l'existence de* $f_t(\omega)$ *et si l'on remplace les conditions* (3), (4), *et* (5) *par la condition* (5″).

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) M. Driml et A. Špaček, *Trans. First Prague Conference* 1956, Prague, 1957, p. 43-60.

(2) O. Hanš, *Random Fixed Point Theorems*, *ibid.*, p. 105-125.

MÉCANIQUE. — *Sur l'action asynchrone.*

Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la théorie des oscillations l'équation différentielle (e. d.) :

(A) $$\ddot{x} + x + \mu f(x, \dot{x}) = e \sin \omega t$$

est susceptible de représenter des phénomènes oscillatoires divers selon la valeur de ω. Si $\omega = 1, 2, 3\ldots$ elle correspond aux phénomènes de la résonance exacte; si $\omega = \omega_1 = 1 \pm \varepsilon_1$; $\omega = \omega_2 = 2 \pm \varepsilon_2$; ... elle représente les *zones* de résonances accompagnées de la synchronisation; les quantités $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ définissent ces zones dans lesquelles la fréquence (oscillation) *autopériodique* est « entraînée » par la fréquence *hétéropériodique* qui existe seule. En dehors de ces zones (ou « plages ») les deux fréquences, — autopériodique ($e = 0$) et hétéropériodique (ω) — se séparent, ce qui résulte dans une oscillation presque périodique (les « battements » de deux fréquences). Comme, en outre, le système est non linéaire et le principe de superposition ne s'applique pas, les phénomènes sont assez compliqués et l'ensemble de ces phénomènes est désigné quelquefois par le terme : *actions asynchrones* ce qui souligne l'absence d'un rapport commensurable entre les deux fréquences.

Parmi ces phénoménes il existe un, — l'extinction asynchrone, — qui est particulièrement simple et, en même temps, intéressant; cela fait l'objet de cette Note. Ce phénomène consiste dans la suppression (l'extinction) de l'oscillation autopériodique par l'hétéropériodique quand la fréquence de cette dernière est suffisamment grande (1).

Pour fixer les idées nous envisagerons le cas où $f(x, \dot{x})$ a la forme utilisée dans l'équation de Van der Pol, à savoir

(B) $$\ddot{\xi} - \mu(\alpha - \beta\xi^2)\dot{\xi} + \xi = e \sin \omega t,$$

En changeant la variable : $\xi = ex$, cette e. d. se réduit à la forme

(C) $$\ddot{x} - \mu(\alpha - \gamma x^2)\dot{x} + x = \sin \omega t; \qquad \gamma = \beta e^2.$$

Nous pouvons suivre le calcul classique de la première approximation en supposant que μ est petit. La solution génératrice ($\mu = 0$) est ici :

(D) $$x_0(t) = \mathrm{A} \sin t + \mathrm{B} \cos t + \mathrm{M} \sin \omega t; \qquad \mathrm{M} = \frac{1}{1 - \omega^2}; \text{ de même : } y_0(t) = \dot{x}_0(t).$$

Pour la première approximation : $x(t) = x_0(t) + \mu x_1(t)$ et, de même pour

$y(t)$, on a

(E) $$x_1(t) = \int_0^t \sin(t-\sigma) f d\sigma; \qquad y_1(t) = \int_0^t \cos(t-\sigma) f d\sigma$$

où

$$f = f(x_0, \dot{x}_0) = (\alpha - \gamma x_0^2)\, \dot{x}.$$

De (D) et (E) on a

$$x_0(0) = B; \qquad y_0(0) = A + M\omega; \qquad x_1(0) = y_1(0) = 0.$$

Il est clair que l'oscillation hétéropériodique (avec la période $2\pi/\omega = \lambda$) existe si

(F) $$\begin{cases} x(\lambda) - x(0) = x_0(\lambda) - x_0(0) + \mu x_1(\lambda) = \Delta x = 0, \\ y(\lambda) - y(0) = y_0(\lambda) - y_0(0) + \mu y_1(\lambda) = \Delta y = 0. \end{cases}$$

Ce sont les conditions classiques de la périodicité (de Poincaré) mais nous préférerons de modifier un peu la mise en équation en formant $\Delta x/\Delta\tau$ et $\Delta y/\Delta\tau$ où $\Delta\tau$ est l'élément du « temps stroboscopique » défini par $\Delta\tau = 2\pi\mu/\omega$.

Cela permet d'introduire l'élément topologique dans notre problème sous la forme de deux équations aux différences :

(G) $$\begin{cases} \dfrac{\Delta x}{\Delta\tau} = \omega\left[\dfrac{y - M\omega}{\mu}\sin\lambda + \dfrac{x}{\mu}(\cos\lambda - 1) + \displaystyle\int_0^\lambda \sin(\lambda-\sigma) f d\sigma\right], \\ \dfrac{\Delta y}{\Delta\tau} = \omega\left[\dfrac{y - M\omega}{\mu}(\cos\lambda - 1) - \dfrac{x}{\mu}\sin\lambda + \displaystyle\int_0^\lambda \cos(\lambda-\sigma) f d\sigma\right]. \end{cases}$$

Ces équations déterminent la migration de l'affixe dans le plan de phase après une succession de périodes λ. A la limite ($\Delta\tau \to d\tau$; $\Delta x \to dx$; $\Delta y \to dy$), ces équations deviennent les e. d. stroboscopiques. Comme maintenant le problème est bien connu, nous ne nous occuperons pas de la détermination de la solution hétéropériodique, mais examinerons seulement comment sa présence réagit sur le comportement du régime autopériodique. Comme ce dernier a la période 2π, on doit changer l'échelle de temps en prenant $T = \omega\tau$ au lieu de τ; cela revient à écrire $dx/dT = dx/\omega\, d\tau$. Donc, à part le facteur ω, rien ne sera changé dans (G) et l'on peut écrire

(H) $$\begin{cases} \dfrac{dx}{dT} = \dfrac{(y - M\omega)\omega}{k}\sin\lambda + \dfrac{x\omega}{k}(\cos\lambda - 1) + \dfrac{1}{\omega}\displaystyle\int_0^\lambda \sin(\lambda-\sigma) f d\sigma; \qquad k = \mu\omega^2, \\ \dfrac{dy}{dT} = \dfrac{(y - M\omega)\omega}{k}(\cos\lambda - 1) - \dfrac{x\omega}{k}\sin\lambda + \dfrac{1}{\omega}\displaystyle\int_0^\lambda \cos(\lambda-\sigma) f d\sigma. \end{cases}$$

Il suffit de déterminer le point singulier de (H) en supposant que ω est suffisamment grand. Pour préciser le problème, nous supposerons $1/\omega \simeq O(\mu)$. Le reste du calcul n'est que la détermination de l'ordre de grandeur de coefficients de variables x et y. De cette façon, on a une suite d'approximations : $\lambda \sim O(\mu)$; $\sin\lambda \cong \lambda$; $\cos\lambda - 1 \simeq -\lambda^2/2$; $M \cong -1/\omega^2 \sim O(\mu^2)$, etc.

On trouve finalement que les seconds membres de (H) se présentent sous la forme de deux équations algébriques de la forme $ax + by = c$; $a'x + b'y = c'$, avec $\begin{vmatrix} a & b \\ a' & b' \end{vmatrix} \neq 0$, aboutissant à la solution : $x_0 \sim O(\mu)$; $y_0 \sim O(\mu)$, ce qui montre que l'oscillation autopériodique *finie* ne peut pas exister en présence d'une oscillation hétéropériodique de haute fréquence comme cela a été établi expérimentalement par Sir E. Appleton.

(*) Séance du 5 janvier 1959.
(1) E. V. Appleton, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 21, 1922.

MÉCANIQUE. — *Sur le calcul direct du déplacement à partir de la fonction d'Airy en Élasticité bidimensionnelle.* Note (*) de M. **Henri Le Boiteux**, présentée par M. Maurice Roy.

Deux procédés sont utilisés pour la résolution des problèmes d'élasticité bidimensionnelle, sans action massique.

Le premier utilise une « fonction des contraintes » $F(x, y)$, ou fonction d'Airy, dont les contraintes se déduisent par dérivation.

$$\sigma^x = F_{yy}; \qquad \sigma^y = F_{xx}; \qquad \tau^{xy} = -F_{xy}$$

(dans ces expressions et dans tout ce qui suit, les notations F_p ou F_{pq} désignent les dérivées partielles $\partial F/\partial p$ ou $\partial^2 F/\partial p\,\partial q$).

La fonction F est biharmonique. Si l'on réussit à l'expliciter, il est possible ensuite de remonter des contraintes au déplacement (u, v) par une série d'intégrations à partir des relations d'Young,

$$(1)\quad \begin{cases} u_x = \dfrac{1}{E}F_{yy} - \dfrac{\nu}{E}F_{xx}, \\ v_y = \dfrac{1}{E}F_{xx} - \dfrac{\nu}{E}F_{yy}, \\ u_y + v_x = -\dfrac{1}{\mu}F_{xy}, \end{cases}$$

mais ce procédé est très long et comporte le calcul de constantes d'intégration liées aux conditions aux limites.

Dans la seconde méthode, on cherche directement le déplacement en remarquant que les deux quantités

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{2}{1-\nu}(u_x + v_y) = \varphi, \\ v_x - u_y = \psi \end{cases}$$

sont des fonctions harmoniques conjuguées.

Un raisonnement simple donne, pour expression de u et v :

$$(3)\quad \begin{cases} u = -\dfrac{1+\nu}{4} y\psi + \dfrac{1}{2}\Phi + \psi_1, \\ v = -\dfrac{1+\nu}{4} y\varphi + \dfrac{1-\nu}{4}\Psi + \varphi_1, \end{cases}$$

où Φ, Ψ sont des fonctions harmoniques conjuguées définies par

$$(4)\quad \begin{cases} \Phi_x = \quad \Psi_y = \quad \varphi, \\ \Phi_y = -\Psi_x = -\psi, \end{cases}$$

et où φ_1 et ψ_1 sont également des fonctions harmoniques conjuguées, solutions générales du groupe (2) sans second membre. Le déplacement ainsi calculé doit satisfaire, en outre, aux conditions de compatibilité.

La présente Note, sans prétendre innover sur le fond, vise particulièrement, par une combinaison de ces deux solutions, à déduire directement de la fonction F le déplacement, et notamment à écrire ainsi directement l'équation de la fibre déformée en ne faisant usage que d'intégrales portant sur des dérivées de F.

A cet effet, posons

$$(5)\quad \begin{cases} G = F_{yy} - \nu F_{xx}, \\ H = F_{xx} - \nu F_{yy}, \end{cases}$$

d'où

$$\frac{1}{E}\left(G + H\right) = \frac{1-\nu}{E}\Delta F = \frac{1-\nu}{2}\varphi.$$

La fonction φ a donc pour valeur

$$(6)\quad \varphi = \frac{2}{E}\Delta F.$$

L'expression de son harmonique conjuguée ψ s'en déduit

$$(7)\quad \psi = \frac{2}{E}\int \Delta F_x\, dy - \frac{2}{E}\int \Delta F_y\, dx + \frac{2}{E}\iint \Delta F_{yy}\, dx\, dy.$$

L'intégration des deux premières relations du groupe (1) donne par ailleurs

$$(8)\quad \begin{cases} u = \dfrac{1}{E}\displaystyle\int G\, dx + f(y), \\ v = \dfrac{1}{E}\displaystyle\int H\, dy + g(x). \end{cases}$$

Les fonctions $g(x)$ et $f(y)$ peuvent être calculées à partir des valeurs de φ

et ψ trouvées précédemment (6) et (7). Elles peuvent s'expliciter comme suit :

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} g(x) &= -\frac{1}{E}\iint H_x\,dx\,dy - \frac{1+\nu}{E}\int F_{xy}\,dx - \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx^2 \\ &\quad + \frac{1}{E}\iint \Delta F_x\,dx\,dy + \frac{1}{E}\iiint \Delta F_{yy}\,dx^2\,dy + K_2, \\ f(y) &= -\frac{1}{E}\iint G_y\,dx\,dy - \frac{1+\nu}{E}\int F_{xy}\,dy + \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx\,dy \\ &\quad - \frac{1}{E}\iint \Delta F_x\,dy^2 - \frac{1}{E}\iiint \Delta F_{yy}\,dx\,dy^2 + K_1. \end{aligned}\right.$$

Le déplacement (8) s'en déduit comme annoncé, en utilisant (5) et (6). Les constantes K_1 et K_2 de (9) correspondent à la possibilité d'un arbitraire déplacement d'ensemble, sans effet sur les contraintes, et se déterminent par les conditions aux limites.

Dans les problèmes de flexion par exemple et si x coïncide avec l'axe de la poutre, la fibre déformée est donnée par l'expression de v pour la valeur particulière $y = 0$.

Pour la plupart des problèmes, les formules (9), apparemment compliquées, se simplifient notablement par la nullité de divers termes.

Dans le cas, par exemple, de la flexion circulaire, où l'on sait que $F = -Cy^3/6I$, on a

$$\Delta F = G = -Cy/I, \qquad H = \nu Cy/I.$$

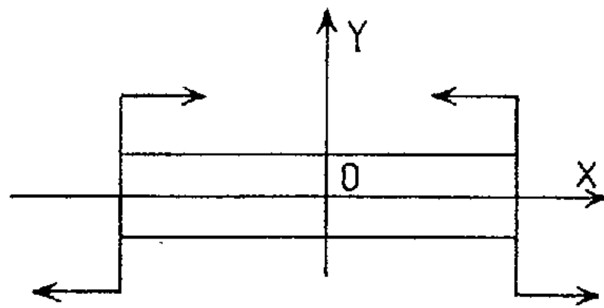


Fig. 1.

d'où $F_{xy} = \Delta F_x = \Delta F_{yy} = H_x = 0$, et, par suite, pour le déplacement (u, v)

$$u = \frac{1}{E}\int G\,dx - \frac{1}{E}\iint G_y\,dx\,dy + \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,d_x\,d_y + K_1 = \frac{C}{EI}xy + K_1,$$

$$v = \frac{1}{E}\int H\,dy - \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx^2 + K_2 = \frac{C}{2EI}(x^2 + \nu y^2) + K_2.$$

Avec $u = v = 0$ pour $x = y = 0$, K_1 et K_2 sont nuls.

La fibre déformée a pour équation

$$v = \left[\frac{1}{E}\int H\,dy - \frac{1}{E}\iint \Delta F_y\,dx^2\right]_{y=0} = \frac{C}{2EI}x^2.$$

Ajoutons que, dans tous les cas où F est un polynome homogène en x et y et de degré inférieur à quatre, on peut relier les fonctions φ, ψ, Φ, Ψ, φ_1 et ψ_1

aux dérivées de F par les formules particulièrement simples

$$\varphi = \frac{2}{E}\Delta F, \qquad \Phi = -\frac{2}{E}\left[\frac{x^2+y^2}{2}\Delta F_x - x\,\Delta F\right],$$

$$\psi = \frac{2}{E}(y\,\Delta F_x - x\,\Delta F_y), \qquad \Psi = -\frac{2}{E}\left[\frac{x^2+y^2}{2}\Delta F_y - y\,\Delta F\right],$$

$$\varphi_1 = -\frac{1+\nu}{E}\left[\frac{x^2+y^2}{4}\Delta F_y + F_y - y\,\Delta F\right] + K_1,$$

$$\psi_1 = \frac{1+\nu}{E}\left[\frac{y^2}{2}\Delta F_x - \frac{xy}{2}\Delta F_y - F_x\right] + K_2.$$

(*) Séance du 26 janvier 1959.

MÉCANIQUE THÉORIQUE. — *De la plasticité « linéaire »*. Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. René Thiry.

1. Est-il nécessaire qu'un système d'équations différentielles ou intégrodifférentielles de la Mécanique ou de la Physique ait une approximation linéaire ? 2. Nécessité du cas « linéaire » dans la plasticité. 3. Déduction des équations de la plasticité linéaire. 4. Indication sur les solutions pour des cas particuliers. Généralisation au cas de plusieurs « couches ».

1. Nous avons déjà souligné à plusieurs reprises [1] que certaines des équations de la théorie classique de la plasticité n'ont aucun terme linéaire. C'est un cas assez exceptionnel parmi les équations de la Mécanique et de la Physique théoriques classiques. Si l'on considère l'hydrodynamique ou la mécanique d'un système de masses ponctuelles, l'électrodynamique ou les équations de la théorie phénoménologique du ferromagnétisme, ou bien encore d'autres théories classiques, presque partout on constate la possibilité de traiter linéairement le problème posé, au moins en première approximation. Ceci revient à la possibilité logique de se borner dans la considération d'un processus à l'étude des cas spéciaux comme celui d'un processus « faible » (certaines valeurs sont petites), ou d'un processus « lent » (les vitesses sont petites), ou le cas du commencement d'un processus, etc., ou bien des cas encore plus généraux. Il semble que cette possibilité devrait se présenter pour les théories physiques — exprimables en équations différentielles ou intégro-différentielles —, les plus générales. De plus, chaque processus commence inévitablement — qu'on excuse cette banalité —, d'un commencement, où les grandeurs caractérisant son développement sont nécessairement petites — *sauf les cas où l'hypothèse de la non-continuité est admise* — et où les équations sont, pour cette raison, « linéarisables ». Et justement les phénomènes de la plasticité appartiennent à cette quantité presque innombrable des phénomènes qui commencent peu à peu, sans aucun changement brusque et où l'hypothèse

de la non-continuité dans les premiers instants est difficilement admissible. Ce raisonnement concernant l'existence d'un cas « linéaire » — sous la restriction soulignée — pour n'importe quel groupe de phénomènes est si général qu'on peut exiger son applicabilité pour tous systèmes des équations qu'on cherche à établir pour un phénomène quelconque, de même qu'on exige que ces équations soient invariantes par rapport au changement des coordonnées, etc. Ainsi on pourra postuler cette capacité des équations cherchées d'aboutir à un cas « linéaire » comme un principe fondamental (comparable à celui de l'invariance) et qui peut nous guider dans la construction des systèmes d'équations de tel ou tel phénomène (toujours sous la restriction soulignée).

2. Revenons pour le moment au cas de la plasticité classique; il faut mentionner qu'on pourrait chercher l'explication de cette absence du cas linéaire par le fait qu'un morceau de matière éventuellement plastique ne passe dans cet état que sous certaines conditions : cas d'une pièce de fer qui, facilement transformable plastiquement, ne le sera jamais, si on la laisse reposer sans contraintes extérieures. Cependant ce n'est qu'un exemple, auquel on peut avec au moins le même droit opposer des exemples innombrables, parlant dans le sens inverse, commençant de l'exemple souvent donné de la poix de cordonnier (dont le plus petit morceau se répand plastiquement, à la façon d'un liquide, sans la moindre contrainte extérieure) et finissant par les couches de l'écorce terrestre qui coulent indéfiniment en se transformant plastiquement pendant les longues périodes géologiques, sans qu'une contrainte autre que leurs poids soit appliquée. Et faut-il souligner que les poids ne sont pas des actions extérieures superficielles, pour expliquer tout l'artificiel de l'exemple d'une pièce de fer — quoiqu'il soit important pour l'industrie —, exemple où ni le temps n'est assez long, ni les dimensions assez considérables. Ainsi quelqu'intéressants et importants que soient les exemples particuliers (apparemment sans la plasticité « linéaire »), la théorie générale doit englober les cas où les vitesses et les vitesses des déformations, sans parler des autres grandeurs, sont assez peu considérables pour qu'on puisse négliger leurs carrés, cubes, etc. dans les équations. Cependant, personne n'a établi d'équations pour cette plasticité « linéaire ».

3. Établissons d'abord les équations de la plasticité « linéaire » pour le cas le plus simple d'un corps plastique tridimensionnel posé sur une surface donnée et se répandant dans ses deux dimensions, soit « librement » (seulement sous l'influence de son poids), soit sous des contraintes extérieures. Supposons (conformément à l'expérience) que l'écoulement plastique se développe si lentement, qu'on puisse négliger toutes les puissances des vitesses des déformations sauf les premières. La légitimité de cette supposition a été motivée dans les paragraphes 1 et 2.

Il est remarquable — il faut le souligner — qu'il suffit de quatre suppositions d'un genre très général pour établir les équations en question. Ces quatre suppositions sont : la linéarité (déjà mentionnée), l'invariance par rapport aux transformations des coordonnées, l'absence des dérivées paires par rapport au temps (due à l'irréversibilité du phénomène) et, enfin, l'absence des dérivées d'ordre plus grand que le deuxième (pour les dérivées par rapport aux coordonnées, ainsi que pour celles par rapport au temps). Cette dernière restriction s'applique séparément aux dérivées spatiales d'une part, et aux dérivées par rapport au temps, d'autre part. Elle correspond à une hypothèse classique qui est généralement admise. Soit θ, l'épaisseur de la couche (se répandant le long de la surface mentionnée) de la matière du corps introduit, θ', sa dérivée partielle par rapport au temps. Le seul invariant différentiel spatial linéaire est le laplacien Δ, l'invariant du premier ordre — carré du gradient — étant non linéaire. Si l'on suppose l'existence des « constantes tensorielles de matières (ξ_1, ξ_2) », on aura aussi un invariant mixte : $\operatorname{grad}\xi_1 . \operatorname{grad}\theta$. Ainsi, l'équation à déterminer ne contient que les grandeurs :

$$(1)\quad \begin{cases} \Delta\theta,\quad \theta',\quad \Delta\theta' \quad \text{(cas sans « constantes tensorielles »)} \\ \text{ou} \\ \Delta\theta,\quad \theta',\quad \Delta\theta',\quad \operatorname{grad}\xi_1.\operatorname{grad}\theta,\quad \operatorname{grad}\xi_2.\operatorname{grad}\theta' \quad \text{(cas avec ces constantes).} \end{cases}$$

Appliquant la condition de linéarité, on trouve (dans le premier cas) :

$$(2)\qquad \theta' = h\,\Delta\theta - \varepsilon\,\Delta\theta' + \text{Cte}\,\theta + F(t, x_1, x_2),$$

où F exprime les forces, x_1 et x_2, coordonnées. En l'absence de F et dans les mouvements arrivés à l'état stationnaire, le niveau θ doit être indépendant aussi de x_1 et x_2. D'où il découle que la constante est égale au zéro. On a définitivement :

$$(3)\quad \begin{cases} \theta' + \varepsilon\,\Delta\theta' = h\,\Delta\theta + F \quad \text{(pour le premier cas)} \\ \text{et} \\ \theta' + \varepsilon\,\Delta\theta' + \operatorname{grad}\xi_2.\operatorname{grad}\theta' = h\,\Delta\theta + \operatorname{grad}\xi_1.\operatorname{grad}\theta + F \quad \text{(pour le cas général).} \end{cases}$$

4. L'équation (3) peut être appliquée à tout corps plastique. Dans un article spécial ([2]), l'auteur l'a appliqué aux mouvements plastiques de la glace et des glaciers. On y trouvera plusieurs solutions particulières correspondant aux cas des glaciers en calotte (et de l'inlandsis), de cirque, de piémont, de vallée, etc. On y trouvera aussi différentes formes particulières de F. Sans citer d'autres exemples, il faut souligner que l'application des équations proposées est — étant donné qu'elles sont linéaires — incomparablement plus simple que l'application des équations de la plasticité classique.

Dans le cas de plusieurs « couches » on introduit, au lieu d'un seul θ,

plusieurs θ_1, θ_2, ... L'équation (3) se transforme en un système :

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} \theta'_1 + \varepsilon_1\,\Delta\theta'_1 + \varkappa_{12}\,\theta'_2 + \varepsilon_{12}\,\Delta\theta'_2 = \ldots + h_1\,\Delta\theta_1 + F_1 + h_{12}\,\Delta\theta_2, \\ \varkappa_{21}\,\theta'_1 + \varepsilon_{21}\,\Delta\theta'_1 + \theta'_2 + \varepsilon_2\,\Delta\theta'_2 + \varkappa_{23}\,\theta'_3 + \varepsilon_{23}\,\Delta\theta'_3 = h_{21}\,\Delta\theta_1 + h_2\,\Delta\theta_2 + F_2 + h_{23}\,\Delta\theta_3, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{array}\right.$$

dont la résolution reste toujours beaucoup plus simple (linéarité !) que la résolution des équations classiques non linéaires. Le sens des « couches » introduites ici est double. Ce sont, soit des couches superposées de matériaux différents (comme dans le cas de l'écorce terrestre), soit des couches de la même matière, couches « séparées » par les plans (les « lignes ») de glissement. De cette façon, les lignes de Tchernoff-Luders peuvent être introduites dans la théorie linéaire.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) *Zur Theorie der plastischen Bearbeitung*, u. s. w. Konstanz, 1948; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1348; 245, 1957, p. 2173; *Actes du IXe Congr. Internat. de Mécanique appl.*, VIII, Bruxelles, 1957, p. 166.

(2) *Actes du Symposium de Chamonix sur les mouvements de la glace*, Union Géodés. et Géophys. Intern., Gentbrugge, 1958, p. 213.

HYDRAULIQUE. — *Contribution à l'étude de la phase initiale de la saltation.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Georges Pouzens**, transmise par M. Charles Camichel.

Un grain de fond venant buter contre une couche de grains au repos est, dans les conditions de l'expérience, soumis à une portance brusquement accrue et susceptible de provoquer son éjection.

La présente Note étudie quelques points relatifs à la phase initiale de la saltation d'un grain reposant sur le lit d'un courant peu turbulent lorsque ce grain est uniquement soumis à des forces hydrodynamiques. Exclusion est donc faite ici du cas où son éjection résulterait de la percussion d'un autre grain ou de toute autre cause.

Comme l'ont fait certains auteurs (1), nous considérons le cas d'un grain sphérique ou quasi tel reposant sur le fond, que le courant vient faire buter contre une couche uniforme de grains au repos, d'épaisseur égale ou supérieure au diamètre du grain considéré. On se propose de mettre en évidence les forces hydrodynamiques agissant sur ce grain dans la phase initiale de la saltation en déterminant expérimentalement la résultante des pressions exercées par le liquide sur un obstacle figurant ce grain lorsqu'on fait occuper successivement à cet obstacle diverses positions fixes au voisinage de la couche.

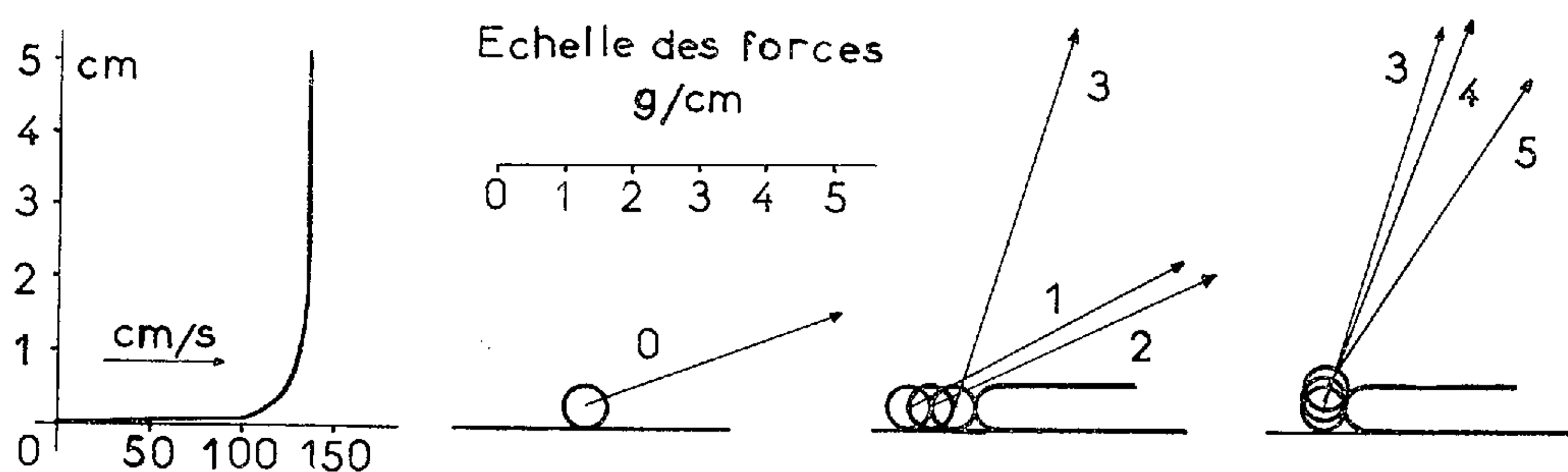
Pour des raisons de commodité expérimentale l'observation est faite, non sur un obstacle sphérique, mais sur un tube cylindrique horizontal de section circulaire disposé normalement à l'écoulement. Le cylindre (diamètre extérieur 6 mm, longueur 60 mm) est placé sur le fond d'une conduite horizontale de section rectangulaire ($60 \times 120\ mm^2$) alimentée en eau par un bassin à charge constante. A l'aval du cylindre, et à une distance réglable de celui-ci, une plaque plane reposant sur le fond et occupant toute la largeur de ce dernier forme un seuil figurant la couche. La tranche amont de la plaque est parallèle à l'obstacle cylindrique. Selon les expériences, cette tranche est arrondie ou plane, d'épaisseur égale au diamètre du cylindre ou au double de celui-ci. Une prise de pression pratiquée dans la paroi du cylindre, au droit du plan médian de l'installation, permet le relevé de la répartition des pressions dans ce plan autour du cylindre. La zone d'observation est disposée au voisinage de l'entrée de la conduite afin que l'écoulement soit en bloc dans la majeure partie de la section droite. Le fond est lisse à l'amont du seuil.

La figure donne les résultats obtenus pour un seuil arrondi en demi-cercle, d'épaisseur égale au diamètre du cylindre, la vitesse dans l'axe de la conduite étant de 1,35 m/s. Dans ces conditions, la couche limite au fond a une épaisseur de l'ordre de 25 mm. Cette figure montre comment varient la grandeur et l'orientation de la résultante des pressions normales lorsque l'obstacle occupe successivement diverses positions fixes, numérotées de 0 à 5. Dans la position 0, l'obstacle est loin à l'amont du seuil; la couche limite de fond fait déjà apparaître une portance. Pour des positions plus rapprochées (1), (2), cette portance s'accroît, ce qui s'affirme encore plus nettement lorsque l'obstacle bute sur le seuil (position 3). Le phénomène persiste, quoique moins accentué, lorsque l'obstacle cylindrique quitte le fond tout en continuant de buter sur le seuil (positions 4 et 5).

Si une telle évolution de la résultante des pressions est qualitativement prévisible, du fait même des courbures des lignes de courant et de l'accroissement corrélatif des vitesses au droit des génératrices supérieures du cylindre, le rapide changement de grandeur et d'orientation de cette résultante décelé par les mesures lorsque l'obstacle touche le seuil est assez frappant. Il paraît constituer l'élément fondamental de l'origine de la saltation dans le cas envisagé, l'obstacle étant brusquement soumis, à son approche du seuil, à des forces brusquement accrues et dirigées vers le haut susceptibles de provoquer son éjection, tout au moins dans les conditions de l'expérience.

Sans doute, une telle expérience n'est-elle pas absolument représentative de la réalité. D'une part, on opère sur un cylindre et non sur un obstacle sphérique. D'autre part, les résultats sont observés pour des positions

fixes du cylindre et ils négligent de ce fait les phénomènes de régime transitoire inhérents au mouvement du grain [1], [2]. Enfin, on ne tient pas compte des actions de viscosité dans la couche limite de l'obstacle. Mais on peut sans doute penser que l'essentiel du phénomène y est représenté, tout au moins pour ce qui concerne la phase initiale de la saltation, c'est-à-dire celle au cours de laquelle le mouvement du grain commence à se produire.



Pour un seuil dont l'épaisseur est nettement supérieure au diamètre de l'obstacle, les phénomènes précédents ne sont observés que lorsque la génératrice supérieure de l'obstacle s'approche du plan définissant la surface supérieure du seuil, c'est-à-dire au moment où le grain a nettement perdu le contact avec le fond. Dans le cas contraire, l'action hydrodynamique est faible, ce qui doit tendre alors à maintenir le grain en place.

Des expériences identiques ont été effectuées avec un seuil à tranche plane normale au fond, ainsi qu'avec un obstacle de section ovale, figuratif d'un galet plat. Elles ont donné des résultats confirmant les précédents.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) P. Danel, R. Durand et E. Condolios, *La Houille Blanche*, nº 6, 1953, p. 815.

(2) L. Escande, *La Houille Blanche*, nº A, 1954, p. 275.

HYDRAULIQUE. — *Étude des oscillations et de la stabilité pour une chambre d'équilibre avec un coussin d'air.* Note (*) de M. **Josip Grčić**, transmise par M. Léopold Escande.

Si l'on étrangle la communication existant entre l'atmosphère et le plan d'eau dans une cheminée d'équilibre par un orifice relativement petit f_a, ou si on la bouche complètement, il se forme, au-dessus de l'eau dans la cheminée, un coussin d'air. Ce dernier diminue les amplitudes des oscillations de l'eau dans la chambre, provoquées par les changements de charge des turbines.

La figure 1 donne le schéma d'une cheminée d'équilibre avec coussin d'air,

ainsi que l'oscillation du plan d'eau (courbe en trait plein) et les variations de la pression par suite de la compression et l'expansion de l'air (courbe en pointillé).

Dans cette étude, nous traitons le problème de l'influence du coussin d'air sur les oscillations et la stabilité de la cheminée d'équilibre, en envisageant tout d'abord le cas où l'ouverture mettant en communication la chambre avec l'atmosphère est optimum ($f_a/F =$ optimum), puis celui où cette ouverture est entièrement fermée ($f_a/F = 0$).

1. *Influence du coussin d'air sur les oscillations du plan d'eau dans la cheminée d'équilibre.* — En tenant compte des notations de la figure 1, on peut écrire l'équation de continuité

$$FW = fV + Q_1 \tag{1}$$

et l'équation dynamique

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + Z \pm \frac{P_a - P_0}{\gamma} \pm h = 0, \tag{2}$$

où

$$h = \rho W^2.$$

Si l'on utilise les valeurs relatives de Calame et Gaden [1]; et si l'on relie les équations (1) et (2), il en résulte l'équation différentielle

$$v^* \frac{dv^*}{dZ^*} + \frac{1}{2\pi}\frac{du^*}{dt^*} + Z^* \pm \frac{p_0^*(Z^* + r_0^*)}{l_0 - (Z^* + r_0^*)} \pm r^* = 0, \tag{3}$$

on élargit dans cette dernière, sa forme connue jusqu'à présent, avec l'expression de l'influence de la compression de l'air lorsque $f_a/F = 0$.

Nous avons calculé la montée maximum du plan d'eau Z_{max} et la surpression maximum se composant de la colonne d'eau et de la compression d'air c'est-à-dire

$$\left(Z + h_0 + \frac{\Delta P}{\gamma}\right)_{max},$$

pour la fermeture totale instantanée des turbines et pour différents volumes initiaux de l'air dans la cheminée $l_0 F$ (en supposant que dans la cheminée d'équilibre règne au-dessus du plan d'eau, avant la manœuvre des turbines, la pression atmosphérique P_0).

Sur la figure 2 sont donnés les résultats de ce calcul ainsi que, pour comparaison, les amplitudes maxima du niveau d'eau Z_0 dans une cheminée d'équilibre cylindrique classique, de même section F.

La montée maximum du plan d'eau Z_{max} se lit sur la ligne limite en trait plein ($m = 0$) en fonction de divers volumes initiaux de l'air (paramètre « x » sur l'abscisse) alors que la plus forte surpression $[Z + h_0 + (\Delta P/\gamma)]_{max}$ est marquée par la ligne en trait mixte ($m = 0$).

Vu les valeurs considérables de cette surpression, qui exige de fortes dimen-

sions du revêtement de la cheminée et du revêtement de la galerie, il est évident, que le coussin d'air avec $f_a/\mathrm{F} = 0$ n'offre pas une solution économique, bien qu'il diminue considérablement les amplitudes des oscillations dans la cheminée d'équilibre.

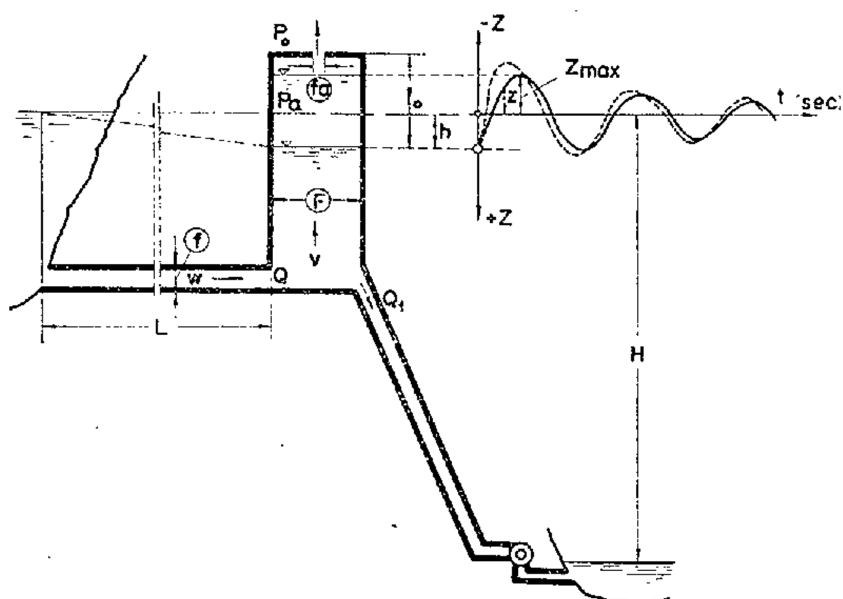


Fig. 1.

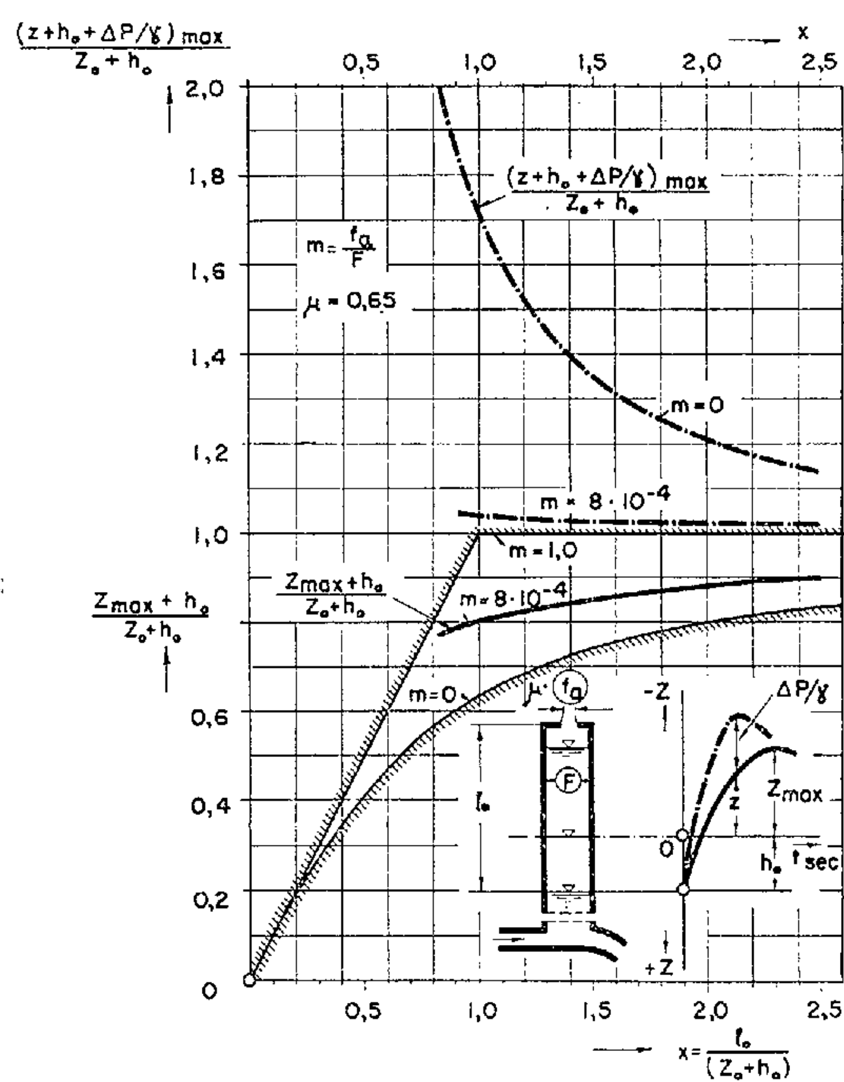


Fig. 2.

Cependant si le coussin d'air a un orifice optimum f_a, la cheminée peut, dans ce cas, être économique. Si dans l'équation (3) nous observons la compression et l'expansion du coussin d'air à condition que

$$0 < \frac{f_a}{\mathrm{F}} < 1,$$

l'équation (3) prend alors une forme très compliquée et elle ne peut plus être résolue analytiquement. Nous avons alors utilisé une méthode d'intégration graphique et d'itération. Par ce procédé, nous avons trouvé que

$$\left(\frac{f_a}{\mathrm{F}}\right)_{\text{optimum}} = 8.10^{-4}$$

en supposant un coefficient de contraction $\mu = 0,65$.

Avec cette dimension de l'orifice, la plus grande surpression dans la cheminée ne dépasse pas la valeur qui aurait été obtenue avec l'amplitude maximum Z_0 dans la cheminée d'équilibre classique. La figure 2 montre la ligne d'amplitudes maximum des oscillations en masse, ainsi que la ligne

(en point) des plus grandes surpressions lorsque

$$m = \frac{f_a}{F} = 8.10^{-4}.$$

2. *Influence du coussin d'air sur la stabilité de la cheminée d'équilibre.* — Après avoir résolu l'équation (3) à condition que la puissance constante sur les turbines soit

$$(4) \qquad N = \eta\gamma Q\left(H + Z + \frac{P_a - P_0}{\gamma}\right)$$

et en supposant qu'il s'agisse d'oscillations d'amplitudes relativement petites, on obtient la condition de stabilité de la cheminée d'équilibre (si $f_a/F = 0$)

$$(5) \qquad F \geqq \frac{W^2}{2g}\frac{Lf}{h_0(H - h_0)}\left[1 + \frac{\frac{P_0}{\gamma}}{l_0\left(1 - \frac{|Z_{max}| + h_0}{l_0}\right)^2}\right].$$

C'est la condition connue de Thoma, élargie au moyen de l'expression entre crochets. L'expression entre parenthèses étant toujours plus grande que l'unité, les conditions de stabilité de la cheminée avec coussin d'air sans orifice sont moins avantageuses que celles de la cheminée d'équilibre classique. Si le coussin d'air a un orifice $f_a/F = 8.10^{-4}$ et si l'on résout les équations (3) et (4) au moyen de l'intégration graphique, on obtient un amortissement plus rapide des oscillations dans la cheminée, que celui obtenu avec une cheminée de type classique.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) CALAME et GADEN, *Théorie des chambres d'équilibre*, Paris-Lausanne, 1926.
A la différence des valeurs relatives de Calame et Gaden, on a

$$p_0^* = \frac{P_0}{\gamma Z_*} \qquad \text{et} \qquad r^* = \frac{\rho W^2}{Z_*}$$

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Variation de l'onctuosité des lubrifiants sous l'action de fortes pressions.* Note (*) de M. **Grégoire Volovick**, transmise par M. René Thiry.

Dans le travail que relate la présente Note, nous nous sommes proposé d'étendre au domaine des hautes pressions (jusqu'à 800 kg/cm²) les études qui ont fait l'objet de Notes antérieures [1], [2], [3] sur les variations de l'onctuosité des huiles de graissage pour machines frigorifiques en fonction de la pression.

Pour arriver à ce but, nous avons construit, avec l'aide du Laboratoire

des Hautes Pressions, une bombe susceptible de tenir une pression de 1000 kg/cm². Cela nous a conduit à transformer l'onctuosimètre, de façon à diminuer son encombrement. Celui-ci a été réduit à 69 mm, alors qu'il était auparavant de 210 mm. Nous en avons profité pour substituer à la lecture directe des tensions des deux ressorts celle, beaucoup plus commode, de tensions électriques données par un millivoltmètre. Naturellement nous avons tracé la courbe d'étalonnage de ce dispositif.

Avant d'arriver à un fonctionnement satisfaisant de cet ensemble, nous avons rencontré de nombreuses difficultés :

1° Les manipulations sont naturellement toujours longues et délicates dans l'utilisation de pressions de cette importance;

2° Cinq fils électriques doivent sortir de la bombe, leur isolement et l'étanchéité à la sortie sont difficiles à réaliser;

3° Les ressorts eux-mêmes du dynamomètre paraissent présenter des irrégularités dans le comportement au moment de la mise en pression, celles-ci disparaissent du reste dès que la pression a été établie au bout d'un certain temps;

4° Un index glisse sur un fil résistant pour la mesure électrique de la tension des ressorts. Un bon contact est difficile à réaliser.

Actuellement, cet appareillage donne des résultats fidèles.

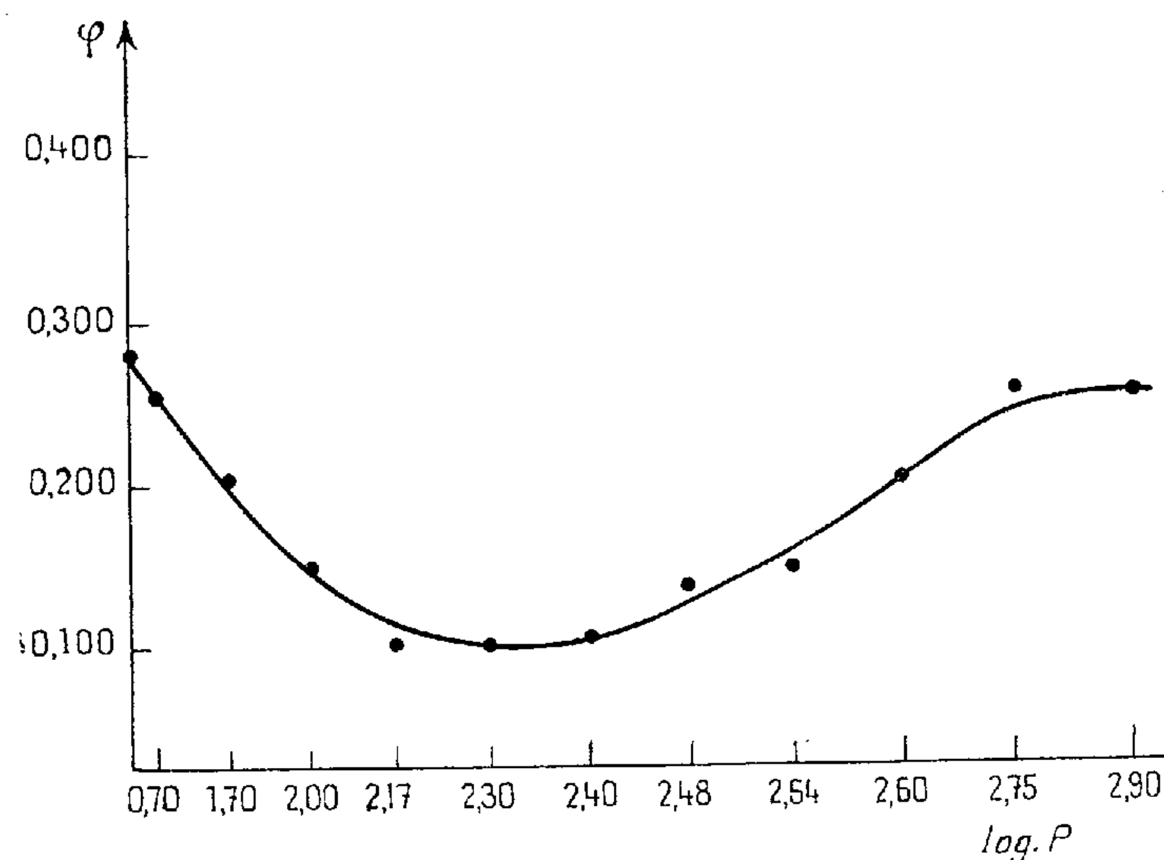
Nous insisterons sur les résultats que nous avons observés avec l'huile « A' incongelable pour machines frigorifiques » en présence d'azote et pour des pressions allant jusqu'à 800 kg/cm².

Ces résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous, accompagné de la courbe représentative. Celle-ci a été obtenue au bout de 360 mn, à une température de 20° C.

Pressions (kg/cm²)		Onctuosité φ	
(kg/cm²).	log p.	temps (mn).	A' incongelable.
1	0,00	360	0,276
5	0,70	»	0,250
50	1,70	»	0,200
100	2,00	»	0,150
150	2,17	»	0,110
200	2,30	»	0,100
250	2,40	»	0,108
300	2,48	»	0,140
350	2,54	»	0,150
450	2,60	»	0,200
600	2,78	»	0,250
800	2,90	»	0,250

Comme nous l'avons dit dans nos précédentes Notes, pour chaque valeur de la pression, l'onctuosité varie en passant par plusieurs paliers

provisoires pour finalement se stabiliser à une valeur définitive. C'est uniquement cette dernière valeur que nous avons portée en ordonnée sur la courbe ci-dessus pour les différentes valeurs de la pression correspondant aux points expérimentaux.



Huile A′ incongelable. P = de 760 mm à 860 kg/cm² Az. $t^\circ = 20^\circ$ C.

Conclusion. — Les expériences que nous avons décrites montrent le rôle extrêmement important joué par la pression du gaz sur la nature du contact de l'huile avec le cylindre. Jusqu'à 200 kg/cm² d'azote, l'adsorption du gaz par la paroi croît avec la pression, le gaz tend de plus en plus à se substituer au lubrifiant et l'onctuosité diminue. Ce phénomène est réversible. A partir de 200 kg/cm² d'azote, le comportement de l'onctuosité se renverse. L'onctuosité croît et entre 600 et 800 kg/cm² d'azote, elle reprend presque la même grandeur qu'à la pression normale.

Il est probable que la couche formée par les assises moléculaires du lubrifiant sur le cylindre se présente, sous ces pressions, comme une lame de substance plastique, onctueuse et résistante.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(¹) *Voir* Volovick, *Groupement Français pour le développement des recherches aéronautiques*, Note technique n° 23.

(²) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1354

(³) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 916.

ASTRONOMIE. — *Sur la région centrale de la Galaxie.*
Note (*) de M. **Jean Dufay**, présentée par M. André Danjon.

Le brillant nuage stellaire découvert par photographie infrarouge dans la direction du centre de la Voie lactée doit bien appartenir, comme le Grand Nuage du Sagittaire, à la condensation centrale galactique et non aux bras de spirale passant à 1,5 et 3,0 kpc du Soleil. On évalue les dimensions approximatives de la condensation centrale et les distances probables des nuées absorbantes interposées.

1. Le Grand Nuage du Sagittaire, à quelques degrés au-dessous du centre galactique, contient beaucoup de variables du type *RR Lyræ* et d'autres astres caractéristiques de la population II. Sa distance au Soleil, évaluée par Baade ([1]) est environ 8,7 kpc. Il appartient donc certainement à la condensation centrale de la Voie lactée.

Dans la région même du centre, pauvre en étoiles sur les photographies ordinaires, les radiations du proche infrarouge, moins absorbées par les nuées de poussière, montrent un autre nuage brillant ([2]), que nous avons complètement résolu en étoiles ([3]). Kaliniak, Krassovsky et Nikonov ([2]) pensent que l'ensemble constitué par le Grand Nuage (A), le nuage infrarouge (B) et la bande sombre intermédiaire (C) représente la condensation centrale, autour du noyau de la Galaxie.

2. Cependant l'étude de la raie 21 cm de l'hydrogène ([4]) et la recherche des géantes bleues ([5]), ([6]), ont mis en évidence deux bras de spirale passant, dans la direction du centre, à 1,5 et 3,0 kpc du Soleil. On pourrait être tenté de rattacher le nuage B à l'un d'eux. A ceux-ci appartiennent sans doute un certain nombre d'étoiles brillantes en infrarouge, géantes de types avancés relativement proches. Mais il paraît impossible que les nombreuses étoiles faibles environnantes représentent la séquence principale des mêmes bras. Elles ont, en effet, un éclat comparable à celui des étoiles les plus brillantes du nouvel amas globulaire découvert sur nos photographies infrarouges ([7]), qui doivent être des géantes rouges de la population II, 100 fois plus lumineuses au moins que la majorité des étoiles dans la séquence principale de la population I. Or, comme l'amas N. G. C. 6522 fait partie du nuage A ([1]), le nouvel amas globulaire fait visiblement partie du nuage B. Les étoiles de faible éclat apparent qui l'entourent, situées pratiquement à la même distance, seraient donc elles aussi très lumineuses.

3. Si l'ensemble A + B + C constitue un nuage stellaire unique, il est plausible d'admettre qu'avant toute absorption les régions A, B et C avaient sensiblement la même brillance moyenne. C'est ainsi qu'à partir des mesures photométriques faites sur des clichés à petite échelle, où les nuages n'étaient pas résolus en étoiles, nous avons évalué, dans trois

bandes spectrales, les différences d'absorption en magnitudes $b - a$ devant B et devant A ([3]). L'absorption photographique totale a devant A est, d'autre part, assez bien connue, d'après l'excès de couleur de l'amas N. G. C. 6522 et les valeurs correspondant aux deux autres bandes spectrales s'en déduisent aisément au moyen de la courbe d'absorption de Stebbins et Whitford, puisqu'il n'y a pas d'absorption neutre dans la Voie lactée ([8]). Par addition on obtient les absorptions b données dans le tableau ci-après. Elles diffèrent de moins de 0,1 magn de nos premières évaluations. La révision des données d'observation nous a conduit, en effet, à majorer un peu les différences $b - a$, mais aussi à ramener l'absorption photographique a de 2,60 magn ([1]) à 2,18 magn et les deux corrections se compensent approximativement.

λ (μ).	a.	b.	b'.	b''.	c.
0,445..........	2,18	5,05	(5,05)	5,00	9,9
0,656..........	1,24	2,87	2,87	2,85	5,6
0,830..........	0,73	1,86	1,69	1,67	3,3

Avec $b = 5{,}05$ magn en bleu, la courbe de Stebbins et Whitford donnerait, pour les deux autres longueurs d'onde, les valeurs b', peu différentes de b. L'hypothèse de l'égalité de la brillance moyenne en A et en B paraît ainsi justifiée, car si la brillance initiale de B était seulement deux fois plus petite ou deux fois plus grande que celle de A, la différence $b' - b$ atteindrait déjà $\pm$ 0,32 magn pour $\lambda = 0{,}656\ \mu$ (au lieu de 0,00) et $\pm$ 0,57 magn pour $\lambda = 0{,}83\ \mu$ (au lieu de $-$ 0,17).

L'erreur commise en négligeant par rapport à la brillance de la haute atmosphère celle du nuage stellaire vu à travers les nuées opaques de la région C ([3]), tout à fait insignifiante en bleu, peut expliquer l'écart résiduel $b' - b$ dans le proche infrarouge. On en tire un ordre de grandeur plausible de l'absorption c pour $\lambda = 0{,}445\ \mu$ et les valeurs relatives aux deux autres longueurs d'onde s'en déduisent à l'aide de la courbe d'absorption.

L'absorption b peut être encore calculée d'une manière tout à fait indépendante à partir de l'*excès de couleur rouge* (0,719 μ) *moins infrarouge* (1,03 μ) de la région B, qui, d'après Stebbins et Whitford ([9]), vaut 1,5 magn. On obtient ainsi les valeurs b'', pratiquement identiques aux précédentes.

Tenant compte d'une absorption photographique de 5 magn devant B, nous pouvons tenter maintenant d'évaluer la distance du nouvel amas globulaire. La magnitude photographique de ses étoiles les plus brillantes est voisine de 18,5. En assimilant celles-ci aux géantes rouges de la population II, de magnitude absolue $M_{pg} = -1{,}1$, on trouve la distance 8,3 kpc, qui est celle du centre galactique.

4. Bien qu'un tel accord numérique soit en partie fortuit, il semble bien établi que le nuage infrarouge B appartient à la condensation centrale. Celle-ci, comprenant l'ensemble A + B + C, mesurerait environ 2kpc normalement au plan galactique, sur 3,5 à 4 kpc. Le rapport de ces dimensions au diamètre équatorial de la spirale serait ainsi à peu près le même dans la Galaxie et dans N. G. C. 4565, spirale Sb vue de profil (10). Le bras le plus interne, découvert par Van Woerden, Rougoor et Oort (11) à moins de 2,5 kpc du centre paraît donc très proche de la condensation centrale, dont la radiosource *Sagittarius A* peut constituer le noyau.

5. Cherchons enfin à localiser les nuées absorbantes. Les géantes bleues étudiées par Hiltner (6) devant A et C présentent des excès de couleur indépendants de leurs distances, comprises entre 1 et 5 kpc. Leur rougissement est donc causé par des nuages proches ($r \leqq 1$ kpc). Cette conclusion, conforme à l'opinion de Bok et Van Wijk (12), s'accorde bien avec nos dénombrements d'étoiles par magnitudes (10).

Pour les étoiles qui se projettent sur A, l'absorption photographique A_{pg}, évaluée en multipliant par 3,8 l'excès de couleur moyen B — V (13) est 2,2 magn, soit exactement la valeur adoptée pour l'absorption totale devant A. Il n'y aurait donc pratiquement pas d'absorption devant le Grand Nuage à plus de 1 kpc du Soleil. Pour les étoiles vues devant C, A_{pg} atteint 4,1 magn. Il est possible que les nuages absorbants proches soient localement plus opaques devant C, mais l'assombrissement de cette région doit être en grande partie attribuée à des nuages plus éloignés que les géantes bleues de Hiltner ($r \geqq 4$ ou 5 kpc). S'ils étaient associés au bras le plus interne ($r \simeq 5,7$ kpc), leur hauteur normale au plan galactique serait de l'ordre de 230 pc et tout à fait comparable à celle des nuages d'hydrogène émettant la raie 21 cm dans les bras internes de la Galaxie (4).

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 58, 1946, p. 249.

(2) A. A. Kaliniak, V. I. Krassovsky et V. B. Nikonov, *Doklady Akademii Nauk, Moscou*, 66, 1949, p. 25; *Izvestia Observatoire de Crimée*, 5, 1951, p. 119; D. Osterbrok et S. Sharpless, *Astrophys. J.*, 115, 1952, p. 140; J. Dufay, J. H. Bigay et P. Berthier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 120; J. Dufay, *Sky and Telescope*, 12, 1952, p. 41.

(3) J. Dufay, J. H. Bigay, P. Berthier et J. Texereau, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1284; J. Dufay, J. H. Bigay et J. Berthier, *Vistas in Astronomy*, 2, London, 1956, p. 1539.

(4) K. K. Kwee, C. A. Muller et G. Westerhout, *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, 12, n° 458, 1954, p. 211; M. Schmidt, *Ibid.*, 13, n° 475, 1957, p. 247.

(5) W. W. Morgan, A. E. Whitford et A. D. Code, *Astrophys. J.*, 118, 1953, p. 318.

(6) W. A. Hiltner, *Astrosphys. J.*, 120, 1954, p. 41.

(7) J. Dufay, P. Berthier et B. Morignat, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 478.

(8) J. Dufay, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 496.

(9) *Astrophys. J.*, 106, 1947, p. 235.
(10) J. Dufay, *L'Astronomie*, 71, 1957, p. 265; *Acta Astronomica Sinica*, 5, 1957, p. 182.
(11) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1591.
(12) *Astron. J.*, 57, 1951, p. 213.
(13) J. Dufay, *Nébuleuses galactiques et matière interstellaire*, Paris, 1954, p. 246.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les régions très ionisées de la matière interstellaire.* Note de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Nous établissons ici un parallèle entre les propriétés des régions très ionisées de la matière interstellaire et les propriétés supraconductrices des métaux aux très basses températures. Cette analogie conduit à donner une description assez nouvelle de certaines régions de la matière interstellaire.

La description esquissée ici serait applicable aux régions très ionisées de la matière interstellaire (régions dites H II).

Les hypothèses de base faites sur ces régions sont les hypothèses classiques :

Densité faible ($n = 1$ ou quelques atomes par centimètre cube).

Température de l'ordre de 10 000° K.

Conductibilité électrique très élevée.

L'hydrogène est complètement ionisé et les électrons se trouvent dans les conditions dites du « free-spiraling » (1).

Enfin, nous admettrons que la région étudiée est plongée dans le champ galactique : champ uniforme faible ($H_o \simeq 10^{-6}$ gauss).

Nous allons démontrer les propriétés suitvanes :

A. *Diamagnétisme parfait. Induction magnétique nulle à l'intérieur de la substance ionisée* ($B = 0$). — Il est connu qu'un gaz complètement ionisé se comporte, en l'absence d'une enveloppe réfléchissante, comme une substance diamagnétique.

Nous allons montrer que dans une région ionisée « H II » ce diamagnétisme annule l'induction magnétique.

Pour la commodité, nous introduisons le moment magnétique $\vec{\mu}$ auquel la particule en rotation est équivalente.

Si la particule la plus voisine est en moyenne à une distance r, le champ induit par la première à l'emplacement de la seconde vaut

$$\vec{b} = \frac{2\vec{\mu}}{r^3}$$

Calcul de μ. — La particule a une vitesse d'agitation thermique w. On démontre que $\vec{\mu} = W_\perp / H$, $W_\perp$ étant la composante perpendiculaire au champ de l'énergie cinétique. On a également $W_\perp = nkT$.

Valeurs numériques :

$$H = H_0 = 10^{-6}\text{ gauss}, \quad k = 1,28.10^{-16}, \quad T = 10^4\,^\circ K, \quad n = 1.$$

On trouve : $\vec{\mu} = 1,28.10^{-6}$. Si $n = 1$, $r = 1$ cm, $b = 2\mu/r^3 = 2\mu = 2,56.10^{-6}$.

On voit donc que le champ induit par un électron en giration annule exactement le champ H_0 extérieur. Si la densité était un peu plus forte, l'effet se produirait *a fortiori*.

Cet effet ($B = 0$) est ce qu'on appelle le Diamagnétisme parfait.

Avec $B = (1 + 4\pi K)H$ il implique $K = -1/4\pi$, valeur extrêmement élevée si on la compare aux valeurs de K des solides diamagnétiques usuels $K \simeq 10^{-6}$.

L'effet ne se produirait pas si les électrons ne pouvaient « boucler » plusieurs spires entre les collisions. Il faut aussi inversement qu'il y ait assez d'électrons libres et que leur énergie cinétique soit suffisante. Ces conditions sont bien réalisées dans une région « HII ». Elles ne sont pas réalisées, par exemple, dans un nuage obscur (HI) ou dans le vide interstellaire.

B. *Apparition de courants en surface.* — Nous venons de montrer que l'induction magnétique dans le milieu ionisé est nulle. Le champ à l'extérieur est le champ uniforme H_0. (Nous le supposons, pour simplifier, parallèle à la frontière.)

Entre les deux, il y a nécessairement une zone de transition où le champ est inhomogène et présente un gradient $\Delta H/\Delta Z$.

Il est connu que dans ce cas les particules chargées qui se trouvent dans la région de champ non homogène subissent une dérive ou « drift » à angle droit du plan défini par H_0 et $\Delta H/\Delta Z$.

Il résulte de cette dérive un courant en surface localisé dans la pellicule superficielle où se trouve le champ inhomogène.

C. *Actions mécaniques. Confinement.* — Il est connu que les particules chargées tendent à être réfléchies par une région où le champ s'accroît.

Avec un champ nul à l'intérieur de la masse ionisée, toutes les particules sont réfléchies quel que soit leur angle d'incidence. Les particules ionisées ne peuvent franchir la région où le champ est inhomogène : elles sont confinées.

D. *Application à la théorie des bords brillants.* — A la limite de la zone ionisée (Sphère de Strömgren), deux cas peuvent se produire :

α. Il n'y a aucune matière présente. Les courants en surface circulent, mais ils ne donnent lieu à aucun phénomène lumineux particulier, en raison de l'ionisation totale et de la faible densité.

β. Il y a un nuage obscur (matière dense et froide) situé en partie à l'intérieur de la sphère de Strömgren.

A la frontière entre les deux régions, les courants et le gradient de champ apparaissent comme précédemment. Les particules froides (hydrogène non

ionisé) diffusent vers la région chaude. Elles sont soumises d'une part au rayonnement ionisant de l'étoile excitatrice, d'autre part au contact de la matière chaude. Elles sont donc dans des conditions favorables à l'émission lumineuse ([3]). Au contraire, les particules rapides de la région H II ne peuvent traverser l'écran magnétique qui les confine. La luminosité tombe brusquement à la limite du nuage obscur. Nous expliquons ainsi la courbe de lumière des bords brillants : limite nette du côté du nuage obscur, diffuse et lentement décroissante du côté de la région ionisée.

Analogie avec les propriétés des supraconducteurs. — La description esquissée ici nous a été suggérée par une analogie qui nous a frappée entre l'état d'un gaz interstellaire entièrement ionisé et un solide supraconducteur.

Cette analogie porte sur les points suivants :

1° *Résistance extrêmement faible.* — On sait que la supraconductivité des métaux est caractérisée par le fait que leur résistance tombe brusquement à zéro en dessous d'une certaine température (de l'ordre de quelques °K). Il résulte alors des lois de Maxwell que $d\mathrm{B}/dt = 0$. On ne peut plus produire aucune variation de l'induction magnétique dans la substance. Cette propriété s'applique aussi aux gaz ionisés, où la résistance est très faible (lignes de forces « gelées »).

2° *Diamagnétisme parfait. Induction magnétique nulle.* — L'expérience a montré que dans les supraconducteurs les lignes de force sont non pas gelées mais expulsées hors du semi-conducteur lors du passage à la supraconductibilité (effet Meissner). L'induction magnétique prend la valeur constante $\mathrm{B} = 0$. Il y a diamagnétisme parfait.

Nous avons montré que, dans la matière ionisée des régions H II, un effet identique s'explique par des considérations microscopiques.

3° *Courants en surface. Profondeur de pénétration du champ magnétique.* — Au passage à la supraconductibilité, il s'établit, dans une mince pellicule superficielle ($\simeq 10^{-6}$ cm) des courants induits qui persistent indéfiniment (résistance nulle). Le champ magnétique extérieur s'annule progressivement vers l'intérieur dans une épaisseur du même ordre : c'est la profondeur de pénétration. La théorie de London, donnant les équations du champ et des courants peut être appliquée, *mutatis mutandis*, aux gaz ionisés. Ce sera l'objet d'un travail ultérieur.

4° *Effets mécaniques.* — Nous avons montré que le gaz ionisé est confiné par le champ extérieur.

De même, dans un solide supraconducteur s'exercent des forces qui sont toujours dirigées vers *l'intérieur* du solide (tensions de London).

([1]) C'est-à-dire qu'en présence d'un champ magnétique, les électrons exécutent beaucoup de « boucles » entre deux collisions.

(²) Les particules > o tournant en sens contraire des particules < o sont équivalentes à un courant de même sens. Leur effet s'ajoute à celui des électrons.

(³) On admet maintenant que la luminosité des bords brillants a la même origine que la brillance générale de la région ionisée. (Absence de transitions interdites, etc.)

ÉQUATIONS D'ÉTATS. — *Variation avec la pression des chaleurs spécifiques* C_v *et* C_p *jusqu'à* 900 atm *et aux températures* 300, 400, 500, 600, 700 *et* 800° C. Note (*) de MM. **Jean Saurel** et **Alfred Lecocq**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Une étude expérimentale de l'azote effectuée jusqu'à 1000° C et 1000 atm. a conduit à représenter les valeurs du produit PV de ce gaz, par des développements isothermes, non limités *a priori*, du type « viriel » (¹). A partir de ces

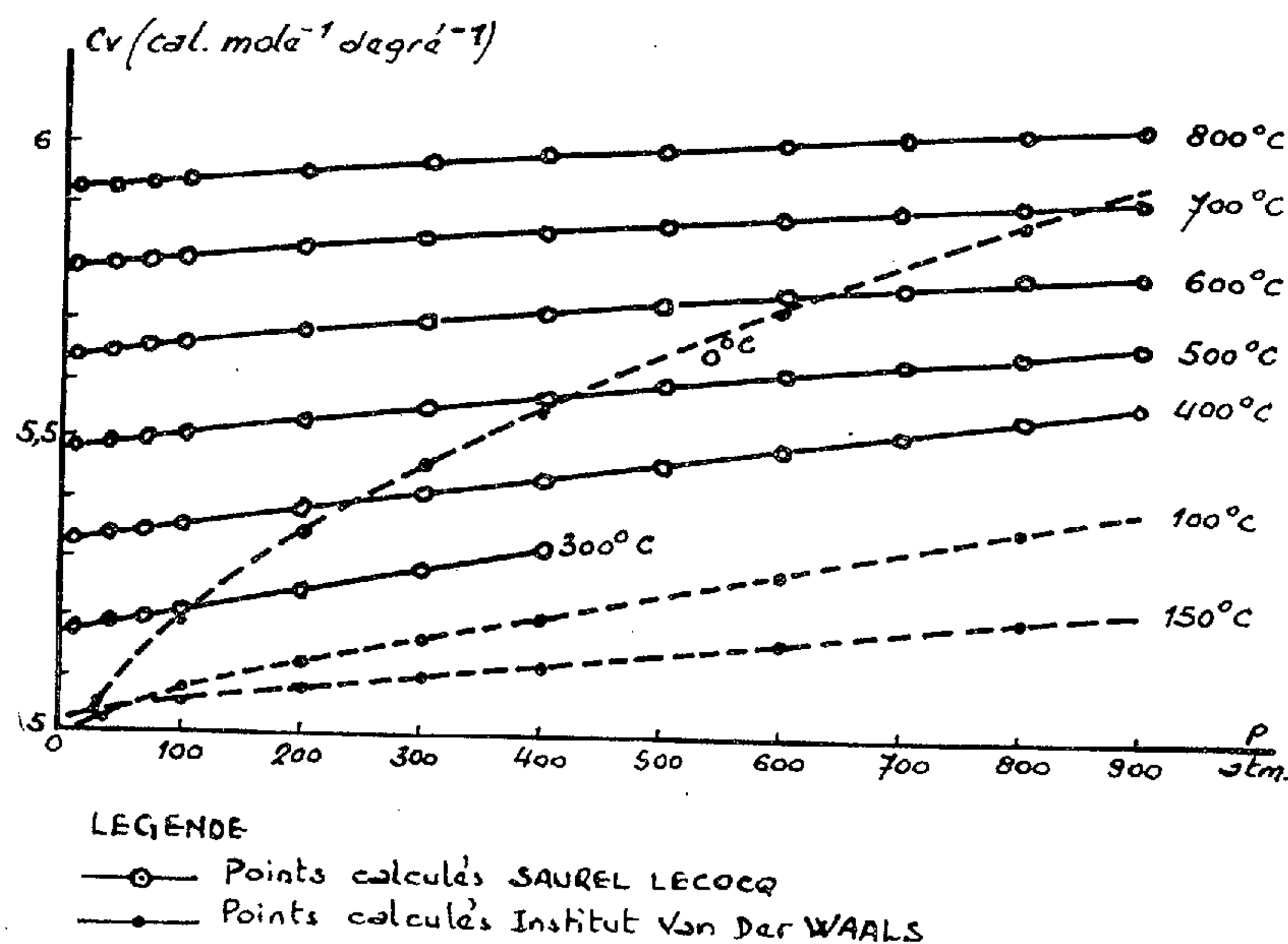


Fig. 1.

développements, nous avons pu calculer certaines fonctions thermodynamiques à l'aide des formules classiques (²), (³), (⁴), par une méthode de calcul exposée antérieurement (²). Par la même méthode, nous avons calculé les variations ΔC_v et ΔC_p des chaleurs spécifiques C_v et C_p quand la pression croît de 1 à P atm. La variation C_v a été calculée par la relation

$$\Delta C_v = \int_{V_1}^{V_P} T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V dV. \qquad (1)$$

Nous en avons ensuite déduit C_p par la relation

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{2}$$

La figure représente les isothermes de C_v. Les courbes en trait pointillé ont été déterminées à l'Institut Van der Waals ([6]) pour les températures 0,50

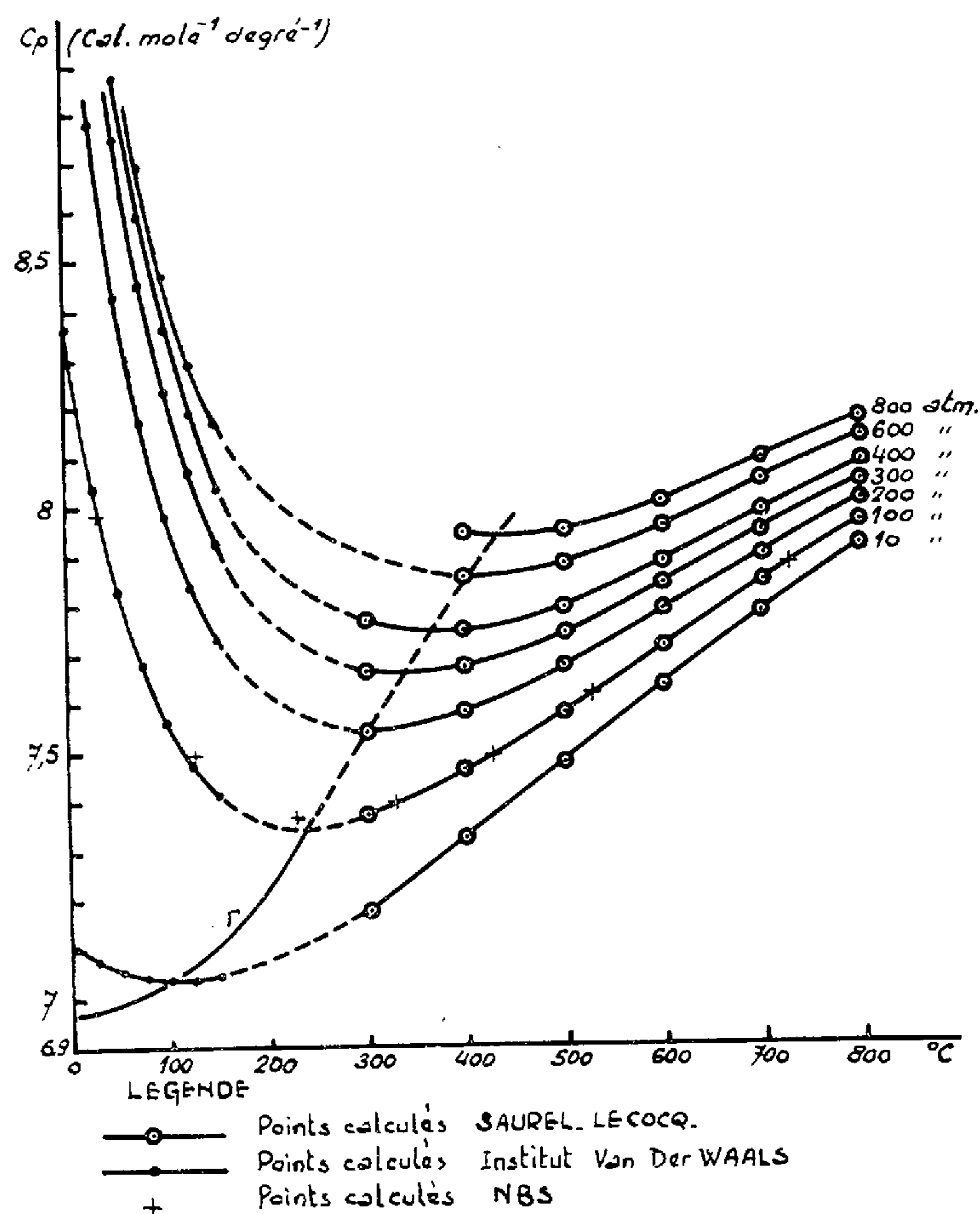


Fig. 2.

et 100°C. On voit que les isobares de C_v présentent un minimum. Le raccordement de nos isobares et de celles de l'Institut Van der Waals n'est pas très satisfaisant.

La figure 2 représente les isobares de C_p. Le raccordement en trait pointillé de nos isobares et de celles de l'Institut Van der Waals est beaucoup plus satisfaisant que dans le cas des isobares de C_v.

Les croix représentent des valeurs données par le N. B. S. ([5]). La partie

pleine de la courbe Γ des minimums des isobares de C_p correspond aux valeurs tabulées par le N. B. S.

Deming et Shupe (7) ont publié des valeurs de la variation ΔC_p de C_p avec la pression jusqu'à 600° C, valeurs établies d'après les résultats de détermination d'équation d'état de Bartlett (8) jusqu'à 400° C. Les écarts entre les deux séries de valeurs sont au maximum de 6 % à 300° C et 4 % à 400° C, ce qui peut être considéré comme satisfaisant. Par contre, aux températures 500 et 600° C, pour lesquelles Deming et Shupe ont dû extrapoler les résultats de Bartlett, le maximum des écarts atteint respectivement 15 et 30 %.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) J. Saurel, *Thèse*, Paris, 1958; *J. Rech. C. N. R. S.*, **42**, 1958, p. 20.

(2) J. Saurel et A. Lecocq, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2586.

(3) J. Saurel et A. Lecocq, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3025.

(4) J. Saurel et A. Lecocq, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).

(5) National Bureau of Standards, Washington, Circular 564, 1955.

(6) A. Michels, R. J. Lunbeck et G. J. Wolkers, *Appl. Sc. Res.*, A 3, 1952, p. 197.

(7) W. E. Deming et L. S. Shupe, *Phys. Rev.*, **37**, 1931, p. 638.

(8) E. P. Bartlett et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1928, p. 1275.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la détermination d'un critère de la conduction en surface des isolants solides.* Note (*) de M. **Robert Lacoste**, transmise par M. Charles Camichel.

L'emploi d'un système d'électrodes rectilignes et parallèles constituées par dépôt métallique sur l'échantillon en essai, permet de déterminer, pour une direction donnée sur sa surface, la courbe de variation de la résistance spécifique en fonction de la distance entre électrodes. On peut déduire de l'extrapolation de cette courbe un critère de conduction en surface.

Les lignes de courant de conduction qui apparaissent entre deux électrodes disposées sur la même surface d'un corps isolant et portées à des potentiels différents, se répartissent en des trajets superficiels et volumiques. Ces cheminements différents sont traditionnellement caractérisés par deux résistivités : la résistivité *superficielle* qui dépend autant de l'état mécanique et physique de la surface du corps que de sa substance propre, et la résistivité *volumique* essentiellement fonction de cette dernière donnée.

Si la détermination de cette seconde caractéristique ne présente pas de difficulté particulière, tout au moins lorsque le matériau est homogène et isotrope, il n'en va pas de même de la première, puisqu'il est difficile de dissocier du courant volumique le courant circulant dans le film superficiel. D'autre part, l'épaisseur de ce film n'est pas définissable et ne peut

davantage être considérée comme nulle, la résistance correspondante devenant alors infinie.

Ces considérations nous ont conduit à abandonner le terme même de résistivité superficielle dont la définition et la détermination classiques sont par trop imprécises et à proposer un critère de conduction en surface dont la détermination fasse appel à une méthode de limite.

On utilise pour cela le système d'électrodes représenté sur la figure 1. Elles sont constituées de bandes conductrices, rectilignes, parallèles et de largeur négligeable, prolongées par des éléments de garde qui assurent la symétrie cylindrique du champ dans la partie utile de l'éprouvette étudiée. L'ensemble des électrodes proprement dites et de leurs éléments

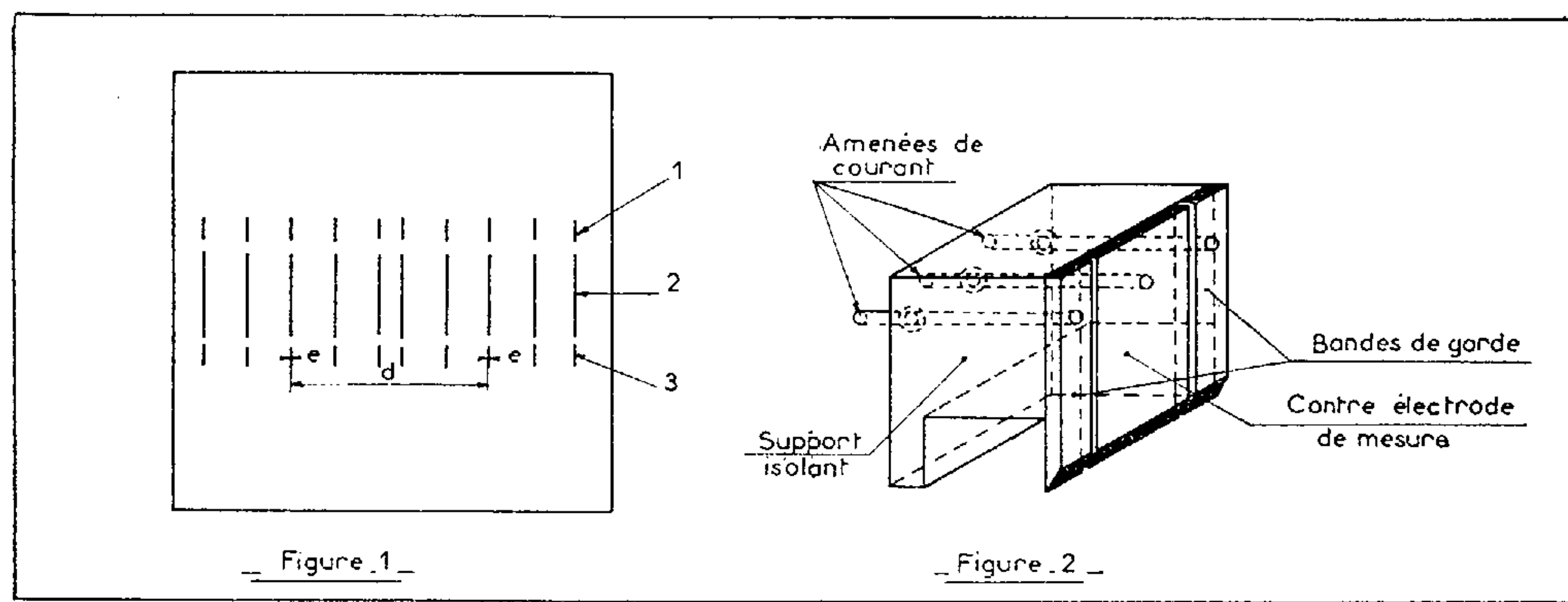


Figure 1 — Figure 2

de garde est déposé sur la surface du matériau par métallisation sous vide, suivant la méthode que nous avons déjà décrite dans une précédente Note [1].

L'application de la tension est réalisée au moyen de deux contre-électrodes dont la forme est donnée par la figure 2 et qui comportent chacune trois amenées de courant métalliques montées sur un même support isolant et s'appliquant respectivement sur les parties 1, 2 et 3 (*fig.* 1) de l'électrode déposée.

Le tracé théorique du réseau des lignes de courant et des équipotentielles autour de deux des électrodes de largeur e, ainsi constituées, peut être obtenu à partir de la transformation de Schwarz faisant appel, dans ce cas particulier, à des intégrales elliptiques [2]. Il suffit cependant d'un tracé expérimental, en milieu continu sur papier conducteur au carbone par exemple, pour se rendre compte immédiatement de la concentration des lignes de courant au voisinage de la surface lorsque la distance d entre les deux électrodes tend vers zéro (*fig.* 3 *a*, 3 *b*, 3 *c*).

La méthode proposée découle immédiatement de cette constatation : on mesure la résistance R entre les couples successifs d'électrodes caractérisées par leur distance d et l'on trace la courbe des variations du

rapport R/d en fonction de d : l'ordonnée à l'origine de cette courbe extrapolée définit le critère de conduction en surface que nous proposons.

La mise en œuvre de cette méthode peut être conduite de deux façons :

— Ou bien on métallise les électrodes deux par deux en procédant de l'extérieur vers l'intérieur de la surface étudiée afin que la présence de bandes conductrices intermédiaires ne perturbe pas les mesures; cette façon de procéder est longue et risque de modifier l'état de surface initial au cours de nombreuses manipulations;

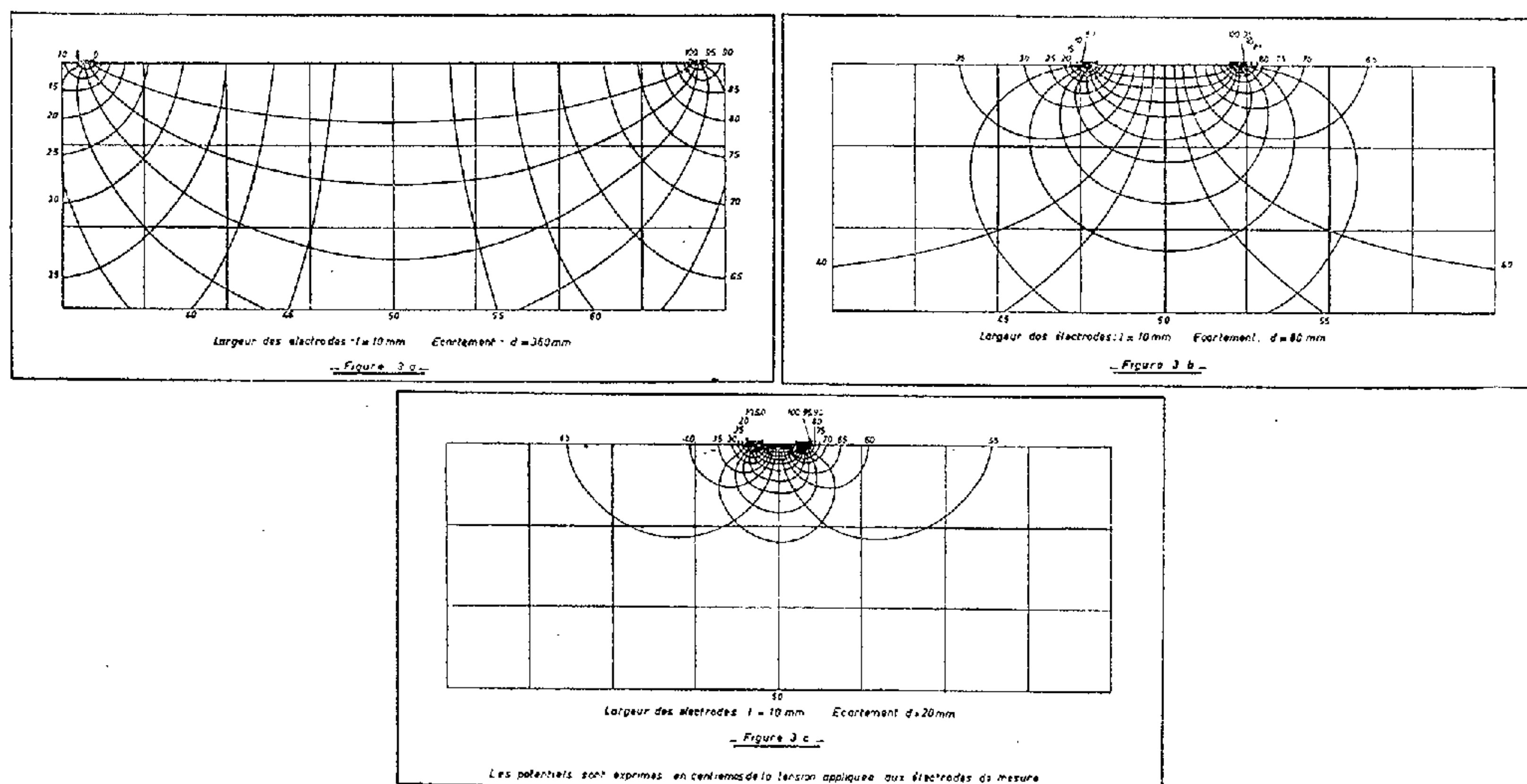


Fig. 3 *a*, 3 *b* et 3 *c*.

— Ou bien, la métallisation est opérée en une seule fois et l'on est alors conduit à utiliser des bandes de largeur très faible. Cette disposition est particulièrement recommandée d'autant que la diminution de e améliore la répartition des lignes de courant au voisinage de la surface.

On voit donc que le critère proposé, exprimé sous la forme d'une résistance par unité de longueur et obtenu par un passage à la limite, permet de caractériser la conductibilité d'une surface de façon beaucoup plus intrinsèque que ne l'implique la mesure classique de la résistivité superficielle. Sa détermination extrêmement simple permet de l'utiliser pour des isolants quelconques, hétérogènes ou anisotropes, tels par exemple les matériaux stratifiés. Enfin, l'extrême souplesse du dispositif d'électrodes, qui peut être modifié à volonté, rend son application possible quel que soit l'état mécanique ou physique de la surface étudiée.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) R. Lacoste, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1609

(2) É. Durand, *Électrostatique et magnétostatique*

SEMI-CONDUCTEURS. — *Forces photo magnétomécaniques sur les jonctions p-n soumises à un éclairement non uniforme*. Note (*) de M. **Peter Gosar**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Résultats d'expériences faites avec des jonctions de silicium, de géométrie spéciale, placées dans un champ magnétique et éclairées de façon non uniforme.

On suspend à un fil de torsion une jonction *p-n* de silicium. La jonction est placée dans un champ magnétique parallèle à sa surface (*fig.* 1 *b*). La jonction a une structure géométrique représentée sur la figure 1 *a*, elle est préparée par diffusion de bore dans des plaquettes de silicium de type *n*, de diamètre 20 mm et d'épaisseur 1 mm, sa profondeur est de 1 à 3 μ. La couche *p* est ensuite enlevée par décapage sur l'aire non hachurée de la figure 1 *a*. La position de la fente F par rapport à l'axe de la suspension est indifférente.

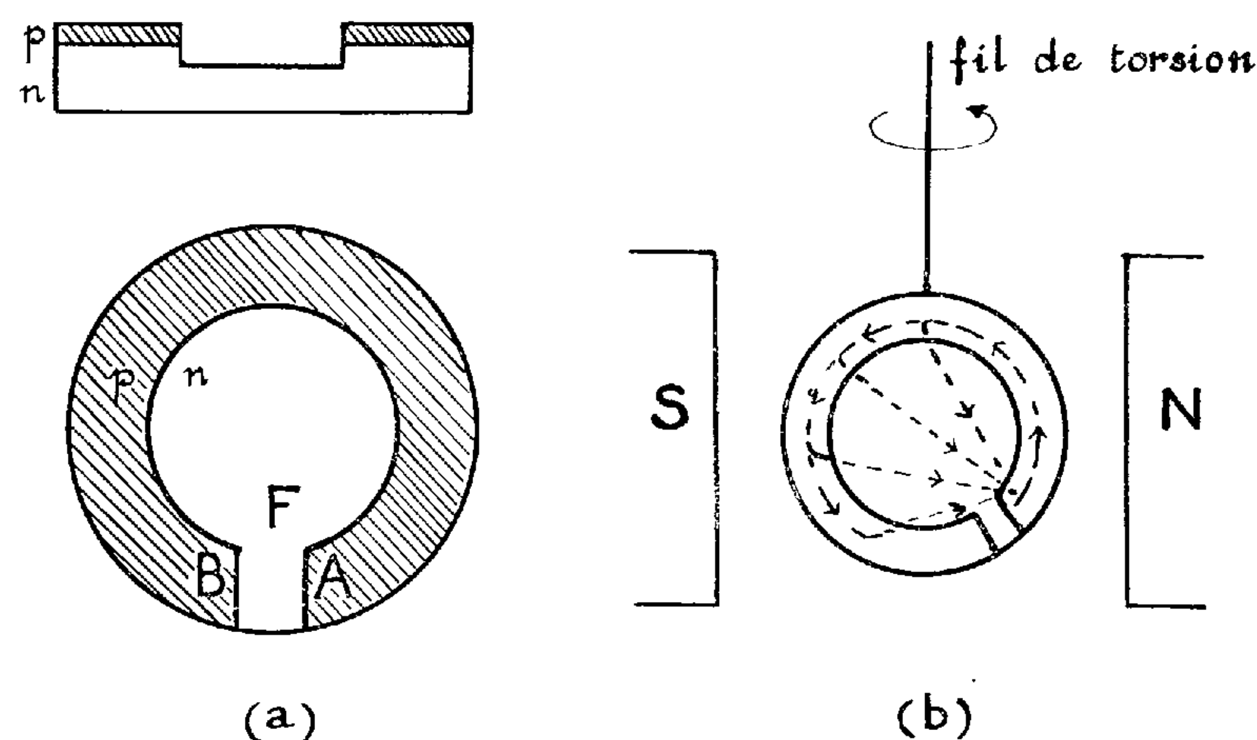


Fig. 1.

En dirigeant un pinceau lumineux sur le bord A de la fente F, on observe une rotation de la cellule. Si l'on éclaire le bord opposé B de la fente, la cellule tourne en sens inverse. Le sens de rotation est aussi inversé si l'on change le sens du champ magnétique. Le couple de rotation est proportionnel à l'intensité d'illumination et à l'induction magnétique.

L'explication de cette expérience est la suivante. Dans la partie éclairée A du semi-conducteur, la lumière crée des paires électron-trou, qui, séparées par la barrière de la jonction, donnent naissance à un courant. Des lignes de courant sont représentées sur la figure 1 *b*. Dans la couche *p*, le courant circule de A aux parties non éclairées. Aux points non éclairés, il passe de la couche *p* à la couche *n* par suite de la tension photovoltaïque. Il retourne en A,

dans la couche n, par le chemin de moindre résistance. La distribution du courant dans la plaquette dépend de la résistivité des couches p et n. Les boucles de courant sont toutes dans le même sens à cause de la géométrie spéciale de la cellule; il en résulte, dans un champ magnétique, un couple électromagnétique qui produit la rotation observée. Les lois de cet effet, telles qu'on les a décrites, se trouvent ainsi expliquées.

Pour permettre de juger de l'ordre de grandeur du couple, on considère une jonction ayant la forme d'un anneau circulaire de rayon r, dont la couche p est interrompue par une fente F. La largeur de l'anneau est très mince et l désigne sa longueur moyenne ($l = 2\pi r$). On éclaire la jonction au point E défini par son abscisse curviligne x_0, égale à la longueur de l'arc FE. On suppose très faibles les résistivités respectives des couches p et n : la densité du courant à travers la jonction, en direction de la couche n, est alors approximativement la même en tous les points non éclairés. Si i_0 désigne le courant total créé par la lumière, le courant à travers la jonction dans l'unité de longueur d'arc de l'anneau est i_0/l. Le courant qui traverse la jonction au point d'abscisse curviligne x retourne en E, dans la couche n, par deux voies, de longueur respective $|x - x_0|$ et $l - |x - x_0|$: le courant dans chaque voie est inversement proportionnel à la longueur de la voie. Il en résulte un courant circulant autour de l'anneau, de sens positif si $x_0 < l/2$, et de sens négatif, si $x_0 > l/2$. Ce courant est égal à

$$(1) \qquad i = \frac{i_0}{l^2} \int_0^l (x - x_0)\, dx = \frac{i_0}{l}\left(\frac{l}{2} - x_0\right).$$

Le moment magnétique correspondant est :

$$M = \frac{i_0}{l}\left(\frac{l}{2} - x_0\right)\pi r^2.$$

Le moment diminue, quand le pinceau lumineux s'éloigne de la fente dans la couche p; il s'annule et change de signe pour $x_0 = l/2$. On obtient la valeur maximum du moment pour $x_0 = 0$:

$$M_{max} = \frac{\pi r^2 i_0}{2}.$$

Ce moment maximum est équivalent au moment d'un circuit circulaire de rayon r, traversé par le courant $i_0/2$. Le courant créé par la lumière peut atteindre quelques milliampères pour les dimensions de cellule qui ont été indiquées, et pour un éclairage intense.

On a réalisé une autre expérience mettant en évidence ces forces électromagnétiques. Une cellule semblable à la précédente, mais dépourvue de fente F, est équipée d'un axe de rotation perpendiculaire à la surface; seule une partie de la cellule est placée dans un champ magnétique (*fig.* 2). Quand on éclaire

le point A diamétralement opposé à cette partie, la cellule tourne autour de son axe. Le couple de rotation est proportionnel à l'intensité d'illumination et à l'induction magnétique. Le sens de rotation dépend du sens du champ magnétique. L'explication de cet effet est simple si l'on construit les lignes de courant électrique (*fig.* 2). La force électromagnétique qui produit la rotation est due à la partie des lignes de courant passant dans le champ magnétique; la fente F dans la couche p n'est ici pas nécessaire.

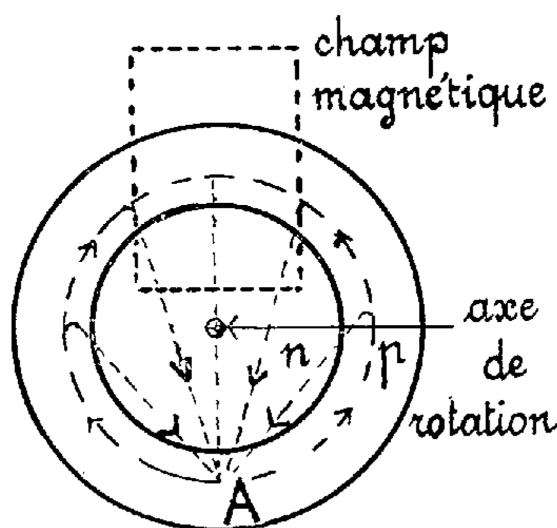


Fig. 2.

Ces résultats expérimentaux permettent d'envisager différentes applications : mesure de l'intensité lumineuse, asservissements photomécaniques, par exemple. L'absence de tout contact sur les cellules utilisées leur confère une grande simplicité d'emploi, en permettant de s'affranchir de pertes de courant indésirables.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du corps solide du C. N. R. S., Bellevue.*)

MAGNÉTISME. — *Étude du temps de basculement d'une ferrite à cycle rectangulaire*. Note (*) de MM. **Roger Vautier** et **André Marais**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de l'inversion de l'aimantation de matériaux à cycle rectangulaire sous l'action d'impulsions dissymétriques a permis de montrer que le champ seuil H_0 varie comme H_c avec l'état magnétique précédant l'inversion.

Lorsqu'un noyau en ferrite à cycle d'hystérésis rectangulaire est soumis longitudinalement à une impulsion rectangulaire de champ magnétique, de sens convenable pour inverser le sens de l'aimantation, cette inversion s'effectue en un temps bien supérieur au temps de montée de l'impulsion.

Les études expérimentales déjà faites ([1]), ([2]), ([3]) ont montré que pour des

valeurs du champ H_m appliqué suffisamment grandes, τ obéit à la relation simple

$$(H_m - H_0)\,\tau = S \qquad (1)$$

dans laquelle H_0 est un champ seuil ([4]) et S un « coefficient de basculement », tous les deux caractéristiques du matériau. Cette loi a été justifiée par des considérations théoriques en admettant que les phénomènes irréversibles responsables de ce retard sont, soit des déplacements de parois ([1]), soit des rotations ([3]).

TABLEAU I.

$H_p = 2$ Oe.

H_m (Oe).	τ_1 (μs).	$\frac{1}{\tau_1}$ (μs)$^{-1}$.	τ_2 (μs).	H'_0 (Oe).
0,98...	6,5	0,154	0,65	0,20
1,07...	7,5	0,133	0,75	0,44
1,15...	6,5	0,154	0,9	0,70
1,25...	5,5	0,182	0,95	0,77
1,46...	2,6	0,385	1,05	0,89
1,65...	1,95	0,513	1,15	0,99
1,94...	1,25	0,80	1,20	1,02
2,08...	1,05	0,95	1,25	1,06
2,45...	0,85	1,18	–	–
2,66...	0,725	1,38	–	–
2,93...	0,65	1,54	–	–

$S = 1,17$ Oe.μs; $H_0 = 1,03$

$H_p = 1,5$ Oe.

H_m (Oe).	τ_1 (μs).	$\frac{1}{\tau_1}$ (μs)$^{-1}$.	τ_2 (μs).	H'_0 (Oe).
0,7...	6	0,167	0,55	–
0,8...	4,5	0,222	0,625	–
0,9...	3,8	0,263	0,8	–
1.....	3,5	0,286	0,95	0,24
1,1...	3,3	0,303	1,20	0,5
1,3...	3	0,333	1,90	0,87
1,5...	2,1	0,475	2,1	0,93
1,7...	1,7	0,59	2,3	0,98
1,9...	1,25	0,8	2,7	1,06
2,1...	0,95	1,05	2,75	1,07
2,3...	0,82	1,21	2,9	1,09
2,5...	0,75	1,33	3	1,1
2,8...	0,65	1,54	3,1	1,11
3.....	0,6	1,67	3,1	1,11

$S = 1,20$ Oe.μs; $H_0 = 0,91$

$H_p = 1,25$ Oe.

H_m (Oe).	τ_1 (μs).	$\frac{1}{\tau_1}$ (μs)$^{-1}$.	τ_2 (μs).	H'_0 (Oe).
0,65...	4,5	0,22	0,4	–
0,75...	4	0,25	0,8	–
0,95...	3,5	0,285	1,1	0,17
1,15...	3	0,333	2,1	0,68
1,35...	2,2	0,454	2,7	0,81
1,55...	1,5	0,666	3,5	0,91
1,75...	1,1	0,91	4	0,95
1,95...	0,95	1,05	4,5	0,99
2,15...	0,8	1,25	4,8	1,00
2,35...	0,7	1,43	5	1,01
2,55...	0,65	1,54	5,2	1,02
2,75...	0,6	1,67	5,2	–
2,95...	0,55	1,82	–	–

$S = 1,185$ Oe.μs; $H_0 = 0,72$

Les expériences sont faites ordinairement en appliquant au matériau des impulsions rectangulaires d'égale amplitude H_m, alternativement positives et négatives, et en faisant varier H_m. A titre d'exemple, la courbe *a* de la figure 1 représente la variation de $\frac{1}{\tau}$ en fonction de H_m, obtenue de cette façon, pour un ferrite de manganèse. La courbe est linéaire pour $H_m > 1,8$ Oe, et l'on en déduit

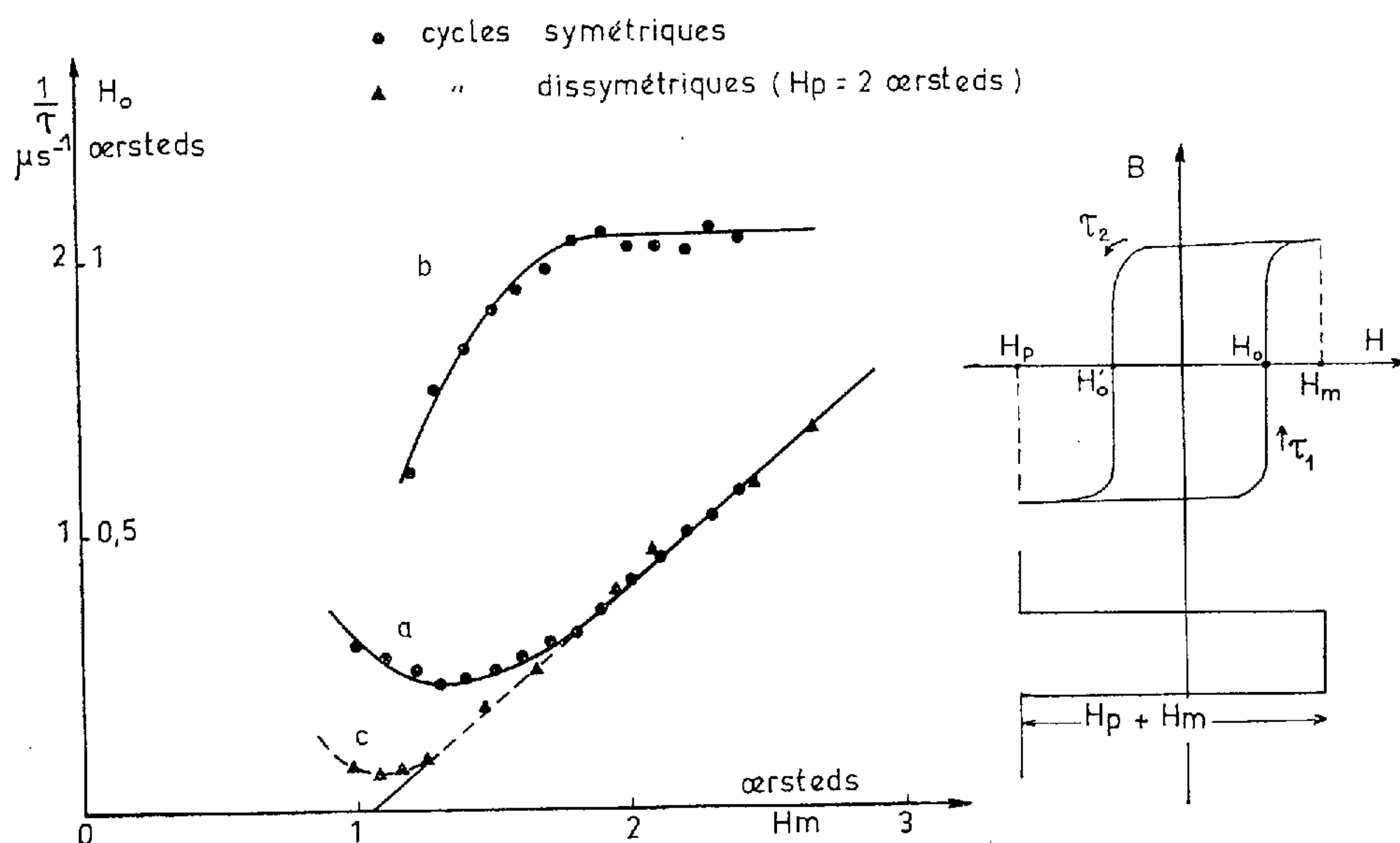
$$H_0 = 1,06 \text{ Oe}, \qquad S = 1,18 \text{ Oe. } \mu\text{s}.$$

Cette valeur de H_0 est sensiblement égale au champ coercitif à saturation mesuré par une méthode statique, et une relation étroite entre le champ seuil H_0 et le champ coercitif H_c semble vraisemblable.

Or on sait que H_c dépend de l'amplitude du champ H_m appliqué précédemment quand ce champ n'est pas trop élevé. On peut donc penser qu'il en est de même de H_0, et que si la courbe *a* s'écarte de la droite théorique pour les basses valeurs de H_m, c'est que dans ce domaine, le champ seuil H_0 dépend

de H_m exactement comme le champ coercitif H_c. On a tracé (courbe *b* de la figure 1) la variation de H_0 déduite de la courbe *a* en admettant la relation (1) avec S supposé constant et égal à 1,18 Oe. μs.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris l'étude du même matériau en le soumettant à des cycles dissymétriques. Le mode opératoire est le suivant (*fig.* 2) : on part d'un état initial défini par un champ continu de polarisation $-H_p$, et l'on fait décrire au matériau des cycles d'aimantation dissymétriques en lui appliquant des impulsions rectangulaires de champ d'amplitude variable (H_p+H_m). Le temps τ_1 de renversement sur la branche montante est différent du temps τ_2 de renversement sur la branche descendante, sauf dans le cas particulier où $H_m=H_p$. La durée des impulsions et leur intervalle sont naturellement suffisants pour ne pas intervenir.



Le tableau I donne pour trois valeurs du champ de polarisation ($H_p=2$ Oe; $H_p=1,5$ Oe et $H_p=1,25$ Oe), les résultats obtenus pour τ_1 et τ_2 en fonction de H_m avec le même ferrite de manganèse.

Si l'on considère tout d'abord, pour un champ de polarisation de 2 Oe, la variation de τ_1 avec H_m, (courbe *c* de la figure 1), on constate qu'elle vérifie bien la relation (1) avec les valeurs $H_0=1,03$ Oe et $S=1,17$ Oe. μs, valeurs très voisines des valeurs précédentes. Mais de plus, la variation linéaire de $\frac{1}{\tau_1}$ en fonction de H_m se prolonge beaucoup plus loin vers les basses valeurs de H_m, ce qui prouve bien que l'écart constaté précédemment provient pour la plus grande partie de la variation de H_0 avec H_m.

Si l'on considère maintenant la variation de τ_1 pour des champs de polari-

sation de 1,5 et 1,25 Oe, on voit que la relation (1) est toujours vérifiée si l'on adopte respectivement $H_0 = 0,91$ et $S = 1,20$, $H_0 = 0,72$ et $S = 1,185$. On confirme donc bien, d'une part que S se présente comme une constante caractéristique du matériau, tout au moins tant que H_p est supérieur au champ coercitif à saturation, condition nécessaire pour avoir une contribution prépondérante des phénomènes irréversibles. D'autre part, on vérifie que H_0 varie avec le champ H_p appliqué avant le basculement et l'on peut remarquer que les valeurs obtenues pour H_0 se placent très bien sur la courbe *b* de la figure 1.

En ce qui concerne τ_2 on remarque qu'il tend dans chaque cas vers une limite. En effet, la relation (1) est encore valable sous la forme $S = \tau_2(H_p - H'_0)$ où H_p est constant, tandis que H'_0 dépend de H_m. Mais pour des valeurs de H_m suffisamment élevées, H'_0 doit tendre vers la valeur de H_0 à saturation, soit 1,06 Oe d'après la courbe *b*. Les valeurs limites de τ_2 nous ont fourni les valeurs suivantes :

Pour $H_p = 2$, Oe : $H'_0 = 1,065$ Oe;
« $H_p = 1,5$ Oe : $H'_0 = 1,11$ Oe;
« $H_p = 1,25$ Oe : $H'_0 = 1,02$ Oe.

On peut donc juger que l'accord est tout à fait satisfaisant.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) N. MENYUK et J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 1, p. 8.

(2) H. VAN DER HEIDE, H. G. BRUIJNING et H. P. J. WIJN, *Rev. Tech. Philips*, 18, n° 11, 1956-57, p. 352.

(3) E. M. GYORGY, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 9, 1957, p. 1011.

(4) BECKER et DÖRING, *Ferromagnetismus*, p. 203.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du corps solide, Bellevue*).

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Spectromètre à résonance paramagnétique électronique : influence de l'amplitude de modulation du champ magnétique sur la forme de la raie obtenue par détection synchrone.* Note (*) de M. **JEAN ROCH**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie l'influence de l'amplitude de modulation du champ sur la largeur et l'amplitude de la raie enregistrée. On montre comment corriger l'erreur systématique introduite sur cette largeur et l'on définit les conditions optima pour déceler les raies très faibles.

Dans un spectrographe à résonance paramagnétique électronique avec détection synchrone, on module sinusoïdalement le champ magnétique autour d'une valeur x qu'on fait varier lentement d'une extrémité à l'autre de la courbe de résonance. Le signal B. F. fourni par le cristal détecteur passe dans un ampli-

ficateur sélectif puis dans un détecteur synchrone qui le redresse et attaque un enregistreur. Si l'amplitude ε du champ magnétique de modulation est faible, on inscrit la dérivée de la courbe d'absorption. Lorsque l'amplitude ε croît, le

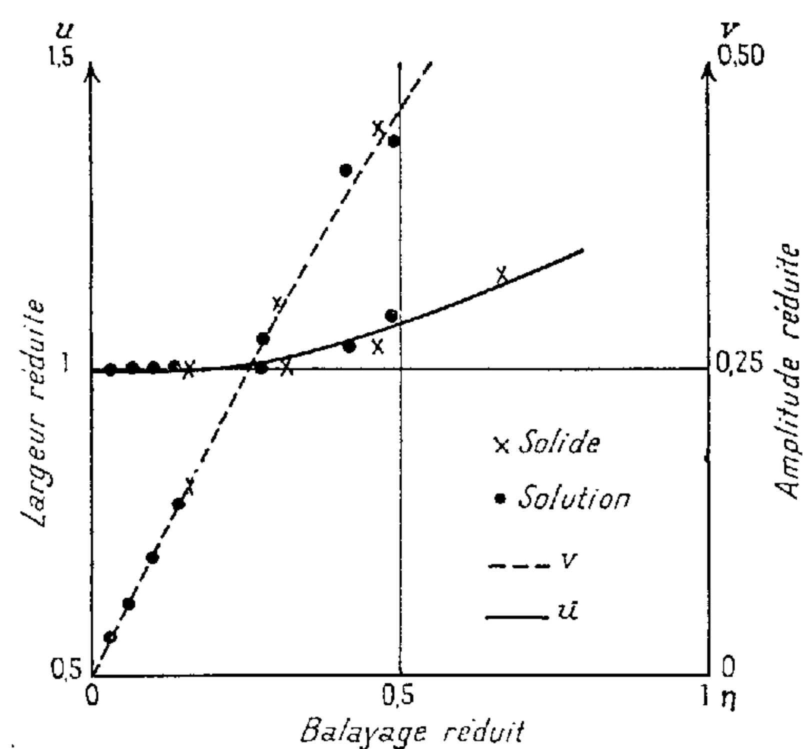


Fig. 1.

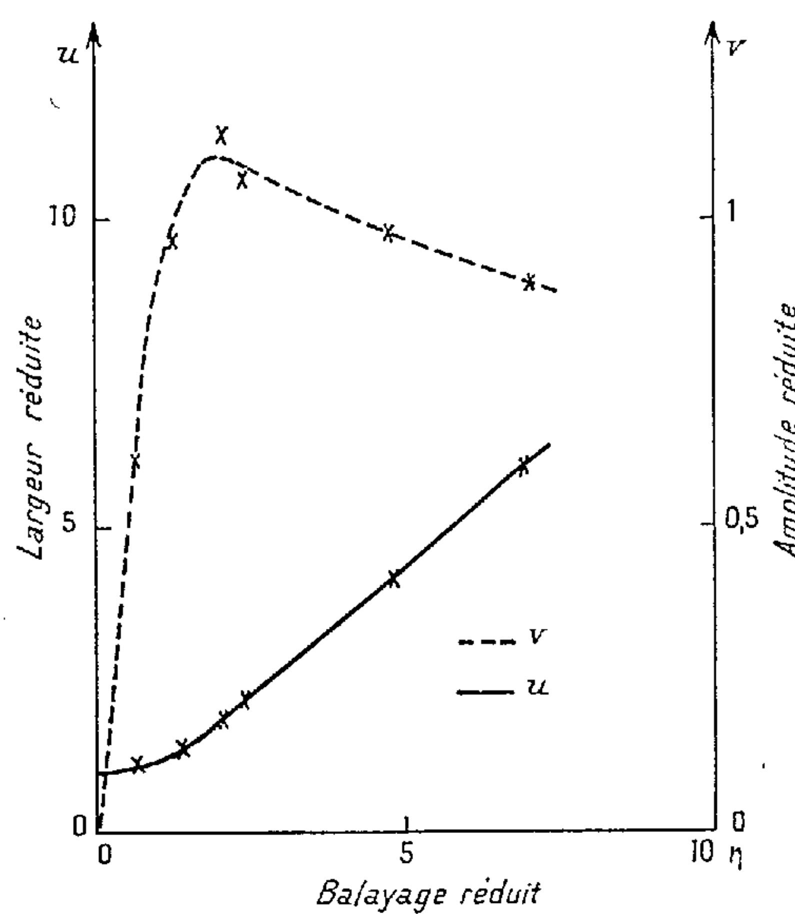


Fig. 2.

signal devient plus intense, mais la courbe inscrite se déforme. Il faut donc dans la pratique rechercher un compromis entre ces deux effets ([1]). Nous établissons ici la loi de variation de l'amplitude et de la largeur de la courbe en fonction de la profondeur de la modulation.

1. *Théorie.* — Nous avons fait le calcul sur l'exemple commode et typique d'une raie lorentzienne, qui obéit à l'équation $y = A(3C^2 + x^2)^{-1}$, dont la « demi-largeur réduite » entre points d'inflexion est $u = x/C = 1$. Le signal

obtenu après détection est

$$z = K \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} y(x + \varepsilon \cos\omega t) \cos\omega t \, dt,$$

où ε est l'amplitude de modulation du champ. Le développement limité de cette fonction s'écrit

$$z = K'\varepsilon \left[y'(x) + \left(\frac{3}{4}\right) \varepsilon^2 y^{(3)}(x) + \alpha \varepsilon^4 \right].$$

et montre bien que pour une modulation ε faible, la courbe représentative de la fonction $z(x)$ ne s'écarte de la dérivée de la courbe d'absorption que d'une

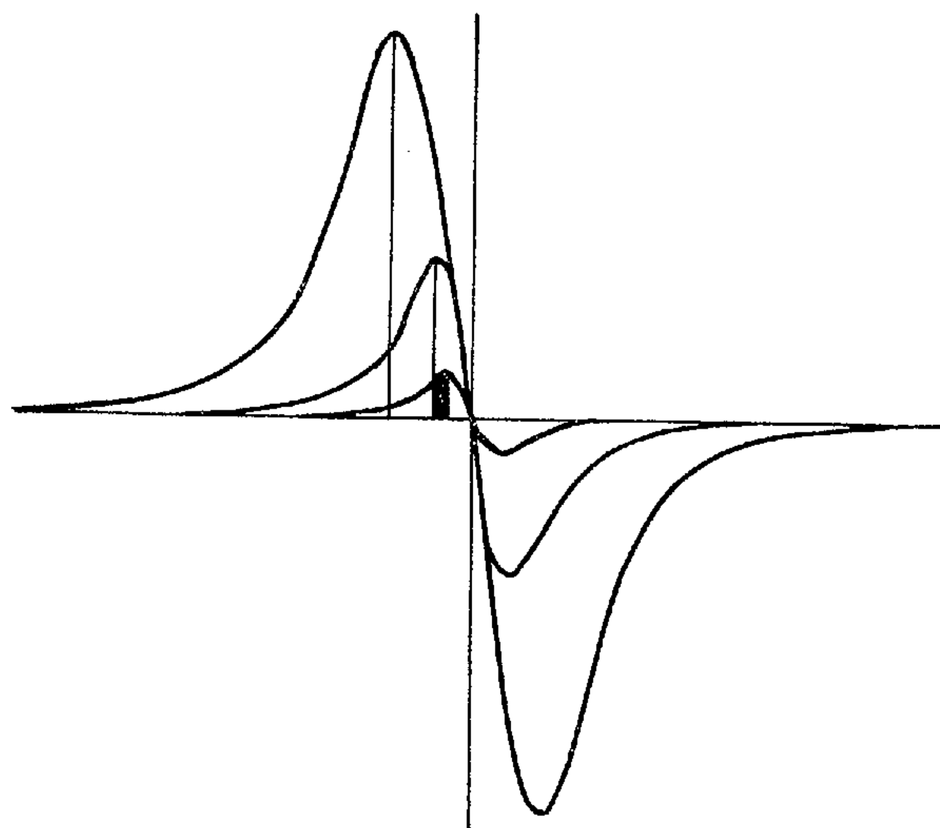


Fig. 3.

quantité du deuxième ordre en ε. Pour calculer la « demi-largeur réduite » u entre les maxima de la courbe $z(x)$ et son amplitude relative v, nous avons supposé que le signal obtenu est proportionnel à $y(x+\varepsilon) - y(x-\varepsilon)$, sans tenir compte de la courbure, approximation justifiée par l'expérience. En appelant « l'amplitude réduite de modulation » $\eta = \varepsilon/C$, on obtient

$$u = 1 + \frac{\eta^2}{3} - \frac{\eta^4}{72},$$

$$v = \eta\left(1 - 11\frac{\eta^2}{48}\right).$$

2. *Confrontation avec l'expérience.* — Notre spectrographe utilisait une modulation du champ à la fréquence de 400 Hz dont l'amplitude variait de 0,21 à 9,5 Oe. La raie était enregistrée sur un suiveur de spot Sefram. L'échantillon était du diphénylpicryl-hydrazyl, soit solide ($c = 1,35$ Oe), soit en solution dans le benzène au titre M/10 environ ($C = 6,5$ Oe). Ainsi on a pu

faire varier η de 0,032 à 7. Le graphique 1 montre que pour les faibles valeurs de $\eta (\eta \leq 0,6)$ la théorie est bien vérifiée. Le graphique 2 résume les résultats expérimentaux pour les grandes valeurs de η qui échappent à cette théorie. On voit que le signal passe par un maximum pour η voisin de 2 mais alors il y a une erreur systématique sur la largeur de raie qui apparaît multipliée par 1,75. La figure 3 montre l'évolution de l'apparence des raies correspondant à 1 mg de dpph solide pour les amplitudes de modulation $\eta = 0,155$, 0,46 et 2,04.

3. *Conclusion*. — Cette étude permet de définir les conditions optima de mesure : *a*. pour définir une raie faible, il est intéressant d'utiliser une amplitude de modulation de l'ordre de 0,4 fois la largeur de raie. L'erreur systématique sur la largeur mesurée atteint alors 5 % mais la théorie permet de corriger le résultat brut; *b* pour détecter une raie très faible, sans mesurer exactement sa largeur, on doit adopter un balayage d'amplitude voisine de deux fois cette largeur pour avoir la meilleure sensibilité. Il faut remarquer que même dans ce cas on obtient la position du centre de la raie, exactement et sans correction.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) D. J. E. INGRAM, *Free radicals*, p. 78-79.

(*École Normale Supérieure de Saint-Cloud, Seine-et-Oise et Laboratoire d'électronique*, B. P. 9, *Fontenay-aux-Roses*).

PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Influence de l'angle de diffusion sur le spectre d'énergie d'un faisceau d'électrons transmis par un film mince*. Note (*) de MM. CHARLES FERT et FERDINAND PRADAL, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'influence de l'angle de diffusion sur la valeur des pertes caractéristiques d'énergie subies par un faisceau monocinétique d'électrons transmis par un film mince constitue un critère pouvant servir à fixer l'origine d'une perte déterminée (oscillations collectives ou collisions individuelles). L'étude du phénomène a été faite pour des films d'aluminium, de germanium et de manganèse.

Diverses théories ont été proposées pour expliquer et calculer les pertes d'énergie caractéristiques subies par un faisceau d'électrons monocinétiques transmis par un film mince : théorie des oscillations collectives (1), collisions inélastiques individuelles entraînant une transition de l'électron heurté. Il est vraisemblable que l'ensemble des résultats expérimentaux ne peut être interprété qu'en faisant appel aux deux phénomènes (2). A ce titre, il est intéressant de disposer d'un critère qui permette de distinguer les deux types d'interaction.

La théorie des oscillations collectives prévoit la variation de la fréquence ω, donc de la perte caractéristique élémentaire $\Delta E = \hbar\omega$, lorsque l'angle de

diffusion θ augmente, suivant une loi de la forme

$$x - x_0 = \frac{\Delta E - \Delta E_0}{2E} = a\theta^2 + b\theta^4, \tag{1}$$

où $\Delta E_0 = \hbar\omega_p$ est la perte d'énergie dans la direction incidente et $\theta_{max} = \theta_c = \hbar k_c/p$ (p, quantité de mouvement de l'électron incident; $k_c \sim 2\pi/\lambda_D$, λ_D étant la longueur d'onde de Debye pour l'élément considéré).

Par contre, on ne voit pas comment l'hypothèse d'une collision individuelle permettrait de prévoir une telle dispersion.

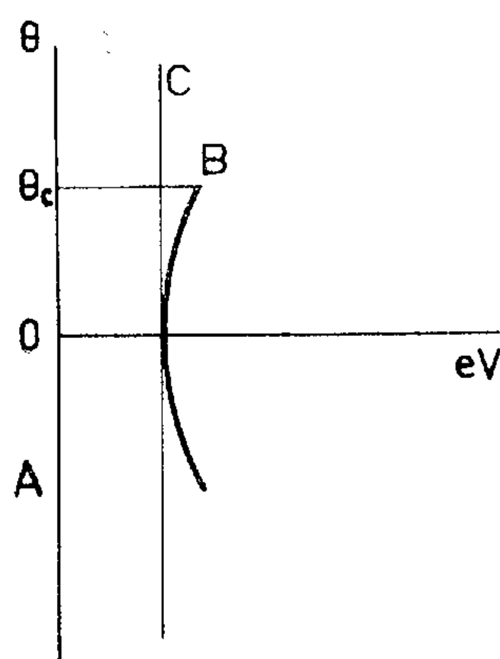


Fig. 1.

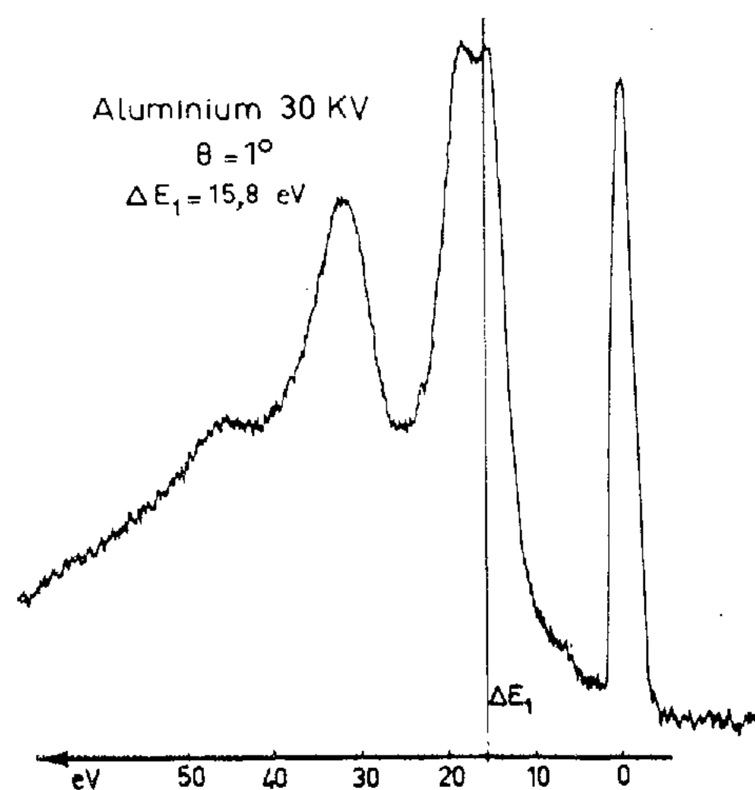


Fig. 2.

Watanabe (³) a montré l'existence du phénomène en isolant avec la fente d'entrée d'un spectrographe électrostatique un diamètre du diagramme de diffraction donné par le film étudié. Chaque point de cette fente correspond à un angle de diffusion déterminé. La courbure de certaines lignes du spectre donné par le spot central traduit leur origine « collective » (ligne B, *fig.* 1). La ligne C correspond aux électrons ayant subi une diffusion élastique sous l'angle θ (qui les déplace sur la ligne A de perte nulle) et une diffusion inélastique avec perte d'énergie $\hbar\omega_p$.

Nous avons repris cette étude à l'aide d'un spectrographe magnétique (⁴) en photographiant un spectre pour chaque valeur de l'angle θ, celui-ci étant défini par l'inclinaison du faisceau incident sur le film. Nous avons opéré pour des angles allant jusqu'à 15°, en explorant en détail l'intervalle $0° < \theta < 1°$. L'ouverture du faisceau diffusé reçu par le spectrographe est $2\alpha = 10^{-3}$ rad. La figure 3 montre les résultats obtenus avec un film d'aluminium de 2 000 Å d'épaisseur.

On observe d'abord un élargissement des raies, qui les déplace vers les pertes croissantes (composition des lignes C et B). Pour $\theta = \theta_c = 1°$, le dédoublement

est parfaitement visible, pour la première raie tout au moins, étant donné la ligne B correspondante. Pour $\theta > \theta_c$, la ligne C reste seule : le spectre garde la même forme pour tous les angles d'observation.

L'intensité relative des lignes C et B dépend de l'épaisseur du film. Pour un film d'aluminium de 800 Å, le résultat est montré par la figure 2. Pour des films plus minces, la ligne B reste seule apparente : c'est ce qui a lieu sur la photo-

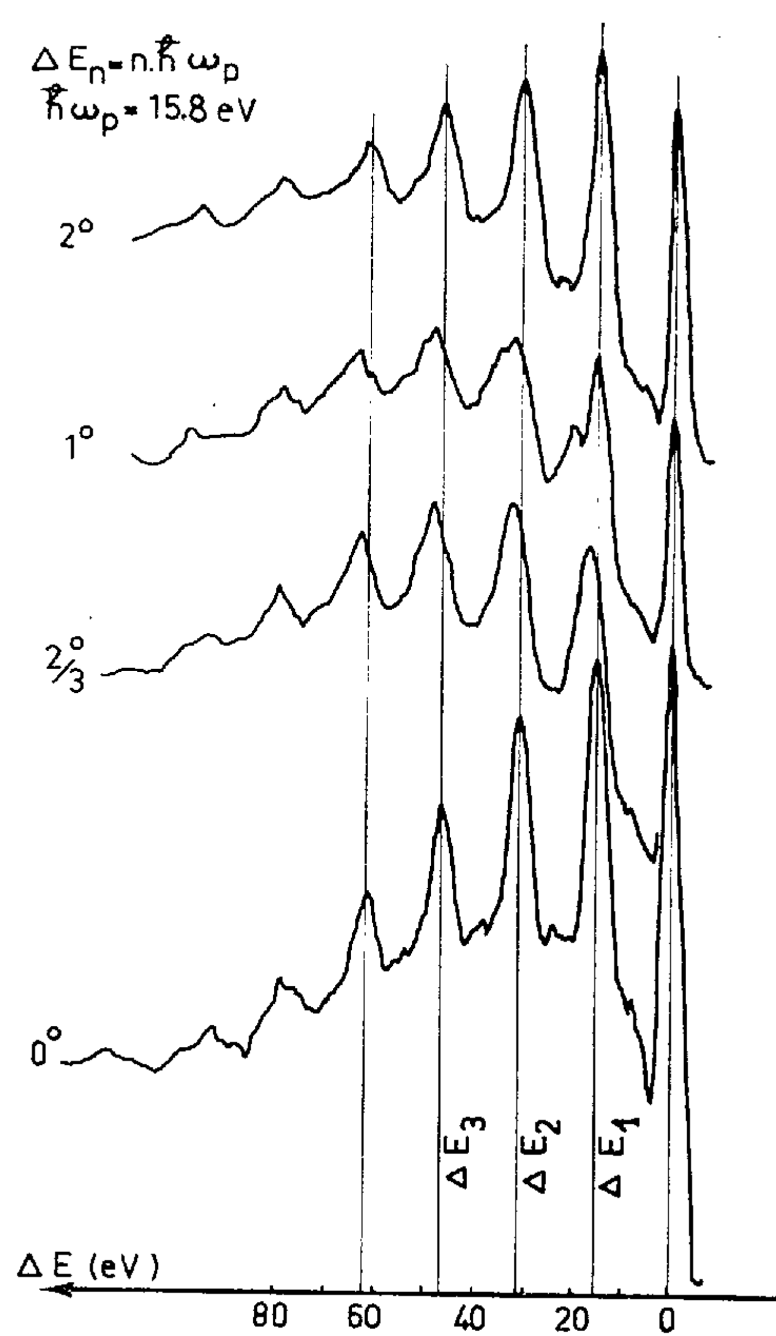


Fig. 3.

graphie de Watanabe qui a utilisé des films de 250 Å. La valeur expérimentale de ΔE_1, soit 15,8 eV, coïncide exactement avec la valeur théorique de $\hbar\omega_p$. L'angle limite est de l'ordre de $1,8.10^{-2}$ rad, comme dans les expériences de Watanabe, alors que la théorie prévoit une valeur de $1,1.10^{-2}$ rad. Enfin, le coefficient a de l'expression (1) est de l'ordre de 0,3 compte tenu de l'existence du terme b ($b = 1/8\pi_0$), tandis que la théorie donne une valeur égale à 0,45.

Avec des films de germanium et de manganèse, nous avons obtenu des résultats semblables. Les raies à 17, 34 et 51 eV du germanium s'élargissent pour $\theta = 3/4$ de degré, sans toutefois se dédoubler, et semblent d'origine « collective », ainsi que la raie à 22,5 eV du manganèse : celle-ci, quoique très large, se dédouble entre 3/4 de degré et 1°. Une analyse plus détaillée de ces résultats sera faite ultérieurement.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) D. BOHM et D. PINES, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 609. On trouve dans cet article les références antérieures.

(2) *Voir* par exemple : B. GAUTHÉ, *Thèse*, Paris, 1957.

(3) H. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan*, II, n° 2, 1956, p. 112-119.

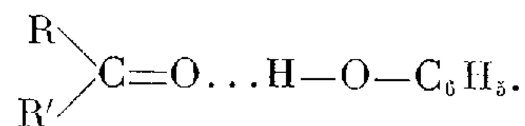
(4) CH. FERT et F. PRADAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 54.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Résultats spectrographiques mettant en évidence une condition nécessaire à l'établissement d'une liaison hydrogène intermoléculaire.* Note (*) de Mme **MARIE-MADELEINE GERBIER** et M. **JEAN GERBIER**, transmise par M. Jean Cabannes.

Des résultats spectrographiques complémentaires permettent de confirmer l'hypothèse déjà émise selon laquelle la possibilité de formation d'une liaison hydrogène intermoléculaire est directement liée à la fréquence de vibration des dipôles assurant la liaison.

Nous avons tenté, au cours d'une Note précédente (1), d'expliquer et de justifier la stabilité de la liaison hydrogène du type



On sait que la formation de cette liaison provoque un abaissement notable de la fréquence ν_1 de la liaison O—H et ν_2 de la liaison C=O. Des résultats spectrographiques nous ont permis de remarquer que les nouvelles fréquences perturbées ν'_1 et ν'_2 satisfont sensiblement la relation $\nu'_1 = 2\nu'_2$ (ces résultats sont rappelés dans le tableau I). Ceci nous a permis de conclure alors : « *La formation de la liaison hydrogène, assurée électrostatiquement, semble donc conditionnée par la nécessité d'une véritable résonance vibratoire entre les deux oscillateurs couplés qui assurent la liaison.* »

En utilisant des exemples plus variés, nous cherchons ici à mettre en évidence, d'une manière plus marquée, la nécessité de cette résonance vibratoire, c'est-à-dire la nécessité de l'alignement d'un niveau vibratoire d'un des groupements polaires assurant la liaison hydrogène avec un niveau de l'autre groupement polaire. Nous étudions par spectrographie Raman des mélanges d'un « donneur de proton » avec un « accepteur ». Nous limitons la donnée des résultats numériques aux régions spectrales correspondant aux groupements polaires considérés :

1700 cm^{-1} pour la cétone (liaison C=O);

1000 à 1200 cm^{-1} pour l'éther éthylique (liaison C—O);

3 300 à 3 600 cm^{-1} pour le phénol (liaison O—H);

2 400 à 2 500 cm^{-1} pour le thiophénol (liaison S—H);

3 000 cm^{-1} pour le chloroforme (liaison C—H).

Les spectres ont été pris à l'aide d'un spectrographe Huet type B II. Les nombres d'onde ν_1 et ν'_1 sont ceux de la vibration du groupement donneur (tel que O—H), d'une part à l'état pur et, d'autre part, mélangé avec un accepteur. De même, les nombres d'onde ν_2 et ν'_2 sont ceux de la vibration du groupement accepteur (tel que C=O) pur et mélangé à un donneur.

Tableau I

(nombres d'onde en cm^{-1}).

	Liaison O—H.	Liaison C=O.
Phénol pur	$\nu_1 =$ 3 607	-
Acétophénone pure	-	$\nu_2 =$ 1 684
Acétophénone + phénol	$\nu'_1 =$ 3 367	$\nu'_2 =$ 1 668
	Liaison S—H.	Liaison C=O.
Thiophénol pur	$\nu_1 =$ 2 568	-
Acétophénone + thiophénol	$\nu'_1 =$ 2 569	$\nu'_2 =$ 1 684

Tableau II

(nombres d'onde en cm^{-1}).

	Liaison C—H.	Liaison C—O.
Chloroforme pur	$\nu_1 =$ 3 016	-
Éther pur	-	$\nu_2 =$ 1 153
Éther + chloroforme	$\nu'_1 = \begin{cases} 3\,015 \\ 3\,006 \end{cases}$	$\nu'_2 = \begin{cases} 1\,153 \\ 1\,081 \end{cases}$
	Liaison C—H.	Liaison C=O.
Acétophénone pure	-	$\nu_2 =$ 1 684
Acétophénone + chloroforme	$\nu'_1 =$ 3 016	$\nu'_2 =$ 1 680

Le tableau I montre que :

1° Dans le mélange cétone-phénol, les fréquences des groupements C=O et O—H sont perturbées. Il y a donc, comme nous l'avions déjà indiqué, association moléculaire par liaison hydrogène : les fréquences ν_1 (O—H libre) et ν_2 (C=O libre) sensiblement doubles l'une de l'autre sont favorables à la formation de cette liaison et sont perturbées dans le complexe de manière à satisfaire de façon plus précise la relation $\nu'_2 = \nu'_1/2$ ($1668 \# 3367/2$).

2° Dans le mélange cétone-thiophénol, les fréquences des groupements C=O et S—H ne sont pas perturbées. Il n'y a donc pas association moléculaire par liaison hydrogène. Ceci ne peut provenir que de la modification de la fréquence du groupement polaire donneur [2], modification due au remplacement de l'atome d'oxygène du phénol par un atome de soufre (la fréquence O—H est à 3 607 cm^{-1} alors que la fréquence S—H est à 2 568 cm^{-1}). Le double du nombre d'onde ν_2 (C=O libre) n'est plus

voisin du nombre d'onde ν_1 (S—H libre) et les fréquences correspondantes ne sont plus favorables à la formation de la liaison hydrogène.

Le tableau II peut être analysé de la même manière. Il montre que :

1° En plus des deux bandes caractéristiques qu'on trouve respectivement à 1153 et 3 016 cm^{-1} dans le spectre des deux constituants purs, le spectre du mélange éther + chloroforme présente deux nouvelles bandes de plus faible fréquence (l'une à 1 081 cm^{-1} et l'autre à 3 006 cm^{-1}) qu'on peut attribuer aux vibrations des groupements couplés par liaison hydrogène. Le complexe ainsi formé a, par ailleurs, été mis en évidence par analyse thermique ([3]). Là encore, le deuxième harmonique de la vibration C—O de l'éther étant voisin du « fondamental » de la vibration C—H du chloroforme ($\nu_1 \simeq 3\nu_2$), les deux groupements sont favorables à un couplage par liaison hydrogène. Il s'en suit une perturbation des fréquences ν_1 et ν_2 qui, compte tenu de l'anharmonicité, tend à provoquer un alignement des deux niveaux vibratoires considérés ci-dessus.

2° Dans le mélange acétophénone-chloroforme, les fréquences des liaisons C=O et C—H ne sont presque pas perturbées ([4]). Les nombres d'onde 1 684 cm^{-1} et 3 016 cm^{-1} sont tels qu'aucun des premiers niveaux vibratoires du groupement C=O n'est voisin d'un des premiers niveaux du groupement C—H. La liaison hydrogène n'est pas possible.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux confirme l'hypothèse que nous avions déjà émise, et permet de conclure :

Pour qu'une liaison hydrogène intermoléculaire puisse s'établir entre deux groupements polaires, il est nécessaire que la fréquence de vibration de chacun de ces groupements soit telle que l'abaissement de fréquence, produit par l'approche de ces deux groupements, conduise à un état vibratoire où deux niveaux, jusqu'alors voisins, se trouvent sensiblement alignés. La résonance vibratoire qui prend ainsi naissance stabilise la liaison.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1840.

([2]) Le phénol et le thiophénol ont sensiblement même structure moléculaire et même moment polaire.

([3]) J. Timmermans, *Les solutions concentrées*, Masson, Paris.

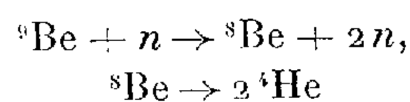
([4]) Ce résultat concorde avec celui trouvé par Luckij et Bidnaja, *Opt. i Spektrosk. S. S. S. R.*, 2, n° 2, 1957, p. 160-164.

(*Laboratoire de Physique moléculaire, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Précipitation d'hélium dans la glucine irradiée par des neutrons.* Note (*) de MM. **Henri Frisby, Auguste Bisson** et **Roger Caillat**, transmise par M. Francis Perrin.

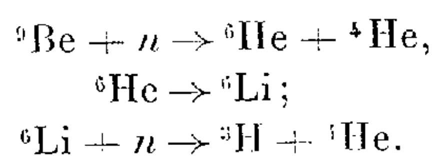
On examine au microscope électronique des répliques de fractures obtenues sur de l'oxyde de béryllium fritté irradié par neutrons rapides. Après une série de traitements thermiques, on observe la formation, le grossissement et l'évolution de bulles dans la masse de l'échantillon.

Le béryllium exposé aux neutrons rapides subit une réaction $(n, 2n)$:



$$^{9}\mathrm{Be} + n \rightarrow {}^{8}\mathrm{Be} + 2n,$$
$$^{8}\mathrm{Be} \rightarrow 2\,{}^{4}\mathrm{He}$$

et une réaction (n, α) pour laquelle sa section efficace est beaucoup plus faible :



$$^{9}\mathrm{Be} + n \rightarrow {}^{6}\mathrm{He} + {}^{4}\mathrm{He},$$
$$^{6}\mathrm{He} \rightarrow {}^{6}\mathrm{Li};$$
$$^{6}\mathrm{Li} + n \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + {}^{4}\mathrm{He}.$$

L'accumulation de gaz dans le béryllium métallique irradié par le flux de neutrons d'une pile a été signalée par White et Burke (1) et par Barnes et Redding (2).

A notre connaissance, aucun travail expérimental n'a mis en évidence la répartition de l'hélium dans la glucine frittée dense, irradiée par des neutrons rapides.

Nous avons examiné par microfractographie des éprouvettes d'oxyde de béryllium ayant reçu dans une pile un flux intégré d'environ $5{,}5.10^{19}$ neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV, accompagné d'un flux thermique intégré de 7.10^{20}.

Les répliques destinées au microscope électronique sont préparées par la méthode de la double empreinte au rhodoïd-carbone (3).

La cassure brute est appliquée sur le rhodoïd ramolli. Le moulage obtenu est ombré au chrome et la réplique au carbone de cette première empreinte est examinée.

Une éprouvette non irradiée, pour laquelle la charge de rupture à la compression était de 17 t/cm², montre des cristaux de 10 à 20 μ sur lesquels la plupart des facettes portent des stries.

L'irradiation d'une éprouvette analogue dans le flux de neutrons d'une pile entraîne une première modification de l'aspect micrographique : les dimensions cristallines sont analogues, mais les facettes lisses l'emportent sur les facettes striées.

On présume que les décohésions entre cristaux l'ont emporté sur les fractures transcristallines.

Ceci est rapproché de l'abaissement de la résistance à la traction et à la compression constaté par ailleurs à la suite de la même irradiation ([4]), ([5]).

Les éprouvettes irradiées ont subi ensuite des traitements thermiques :

1° Un premier chauffage de 24 h à l'air à 800° C n'apporte aucune modification visible des micrographies.

Précisons qu'on examine à chaque nouvel essai une cassure fraîche, donc des cristaux différents, mais sur le même échantillon.

2° Un second chauffage, de 24 h à 1000° C, fait apparaître deux sortes de bulles :

— les unes de quelques centaines d'angströms de diamètre, très serrées,

— et les autres d'un diamètre de cinq à dix fois plus important, beaucoup moins nombreuses.

Ces bulles sont réparties sans ordre apparent dans toute la masse de la glucine.

3° Un troisième recuit de 24 h à 1200° C provoque le rassemblement des bulles en pochettes longues de plusieurs microns sur les facettes lisses des joints de grains. Les directions d'allongement, constantes sur une face, changent d'une face à l'autre et sont probablement en rapport avec les orientations cristallines. Certaines bulles prennent des contours hexagonaux.

4° Un quatrième recuit de 24 h à 1500° C accentue le rassemblement des bulles en cavités polyédriques de l'ordre du micron. Ces cavités sont moins nombreuses, plus grosses, et beaucoup moins allongées qu'après le traitement à 1200° C. Les facettes striées sont dépourvues de bulles et, seule, une faible proportion des facettes lisses en porte encore.

Nous n'avons pas observé de bulles semblables dans des échantillons analogues de glucine non irradiée, même après des traitements analogues. Il semble que l'apparition des bulles corresponde à la précipitation de l'hélium emmagasiné dans la glucine par les réactions nucléaires précitées. Les traitements thermiques provoquent la migration graduelle des bulles vers les surfaces de joints de grains et leur rassemblement en cavités plus grandes et de surface totale plus faible.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) D. W. White et J. E. Burke, *The metal beryllium* (*American Society for testing Materials*, 1955, p. 345).

([2]) R. S. Barnes et G. B. Redding, *Atomic and Nuclear Energy*, 9, n° 5, 1958, p. 166.

([3]) Azam, *Réunion Uranium* (*Compte rendu C. E. A.*, n° 7, 21 juin 1956).

([4]) J. Elston et R. Caillat, *Propriétés physiques et caractéristiques mécaniques de l'oxyde de béryllium fritté. Effet de l'irradiation et guérison* (Deuxième Conférence Internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques), Septembre 1958, 15/P/1159.

([5]) J. Elston (sous presse).

RAYONS COSMIQUES. — *Sur les variations récurrentes d'intensité du rayonnement cosmique primaire en période de maximum d'activité solaire.* Note (*) de MM. **André Fréon, Jacques Berry** et **Jean-Pierre Coste**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Des enregistrements des variations d'intensité des neutrons cosmiques effectués depuis octobre 1956 à l'Observatoire du Pic du Midi et, depuis juillet 1957 aux îles Kerguélen, montrent l'existence, depuis le début des observations et durant au moins 20 rotations solaires, d'une variation cyclique de période stable, égale à 27,35 ± 0,1 jours solaires moyens, d'amplitude maximum 2,2 % atteinte en octobre 1957.

1. Nous avons établi des détecteurs continus de neutrons, suivant la technique de J. A. Simpson [1]. Ils fonctionnent, depuis octobre 1956, à la station du Pic du Midi, altitude 2 860 m, 46° N 80,2° E (géomagnétiques) ainsi que, depuis juillet 1957 à Port-aux-Français, îles Kerguélen, niveau de la mer, 57,2° S 128° E. Des télescopes à mésons μ leur ont été adjoints. On n'a pas observé d'*émission* importante de particules solaires directes. La caractéristique essentielle réside dans la régularité des effets de *modulation* du flux cosmique général par les champs magnétiques associés aux jets de corpuscules solaires de faible énergie [effet Forbush [2]] donnant des perturbations qui peuvent devenir récurrentes si l'activité solaire responsable subsiste durant plus d'une rotation. Au cours des deux derniers cycles solaires, il a déjà été observé un maximum d'amplitude et de stabilité de ces variations récurrentes au moment des maxima tandis qu'elles tendaient à s'effacer lors des minima [3].

2. Partant des intensités moyennes journalières, de 0 à 24 h T. U. corrigées de la pression atmosphérique, nous avons mis cette périodicité en évidence par diverses méthodes. Une méthode simple consiste à calculer l'écart moyen entre les principales perturbations. Elle conduit, ainsi que celle de Chree [4], que nous avons ensuite utilisée, à une valeur de 27 jours, avec une erreur probable de 1 à 1,5 jours.

3. Pour préciser cette valeur, nous avons appliqué la méthode des *époques superposées* dite diagramme de Bartels [5] en fractionnant les observations par séquences successives de 27 jours, les jours correspondants de chaque séquence : 1 28 55 82&, 2 29 56 83&, ... étant placés respectivement les uns au-dessous des autres, le 1er juillet 1957, début de l'Année Géophysique Internationale a été pris pour jour 1.

La figure 1 donne le résultat de cette analyse, on a porté sur le diagramme, non les valeurs elles-mêmes, mais les perturbations, suivant le code indiqué dans la légende. Les courbes 1 et 2 donnent les valeurs moyennes de l'intensité pour chaque jour de la séquence d'analyse. La courbe 2 est relative à 11 séquences du diagramme, du jour 44 au

jour 340 (13 août 1957-5 juin 1958, détecteurs à 12 compteurs). La courbe 1 correspond à une série d'observations antérieure allant des jours — 272 à + 106 (Pic du Midi, détecteur à deux compteurs, d'octobre 1956 à octobre 1957).

La comparaison entre les deux stations permet de lever le doute dans le cas des événements de faible amplitude. Il apparaît nettement sur le

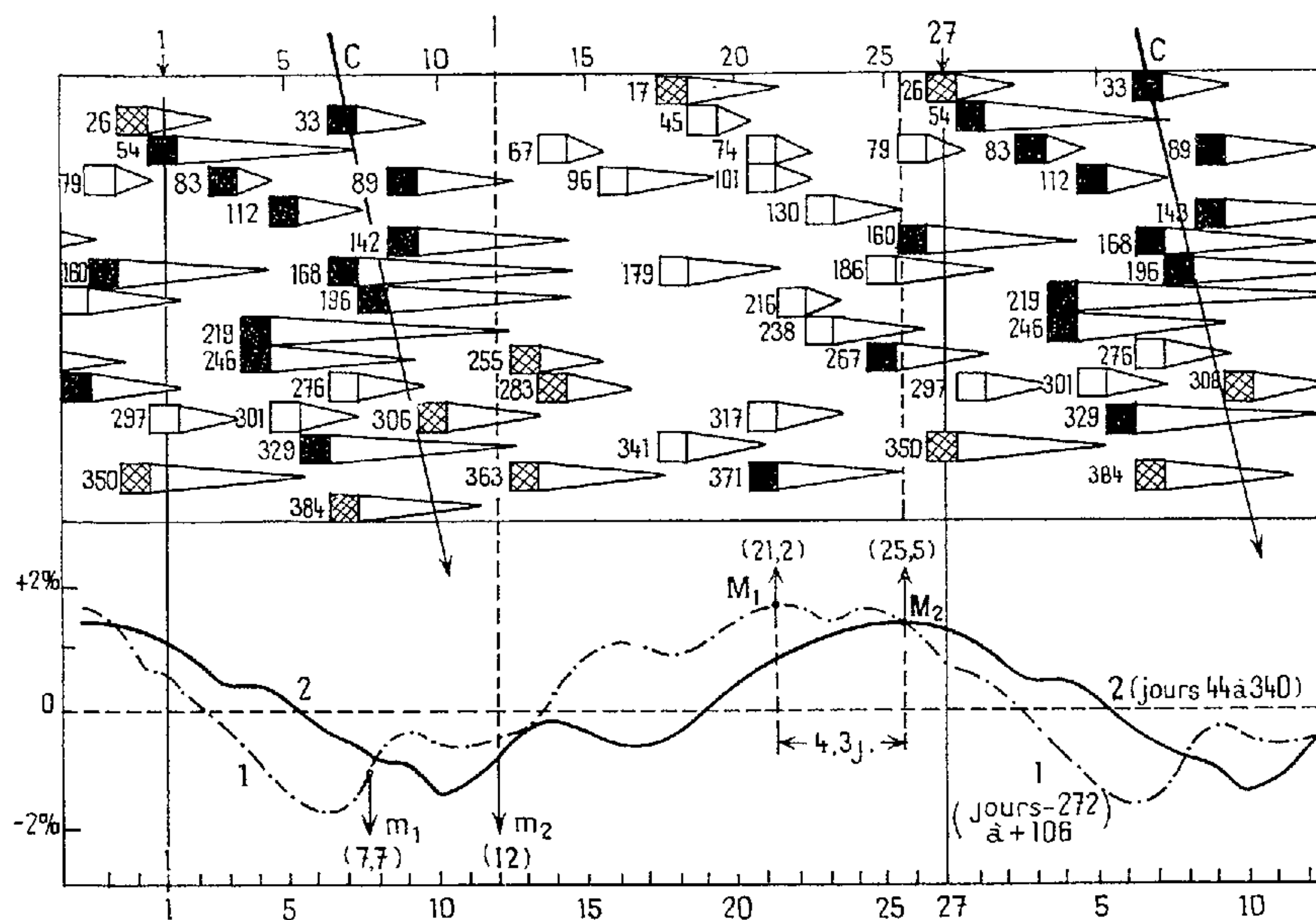


Fig. 1.

Diagramme de 27 jours des perturbations.

Le chiffre est celui du jour précédant la perturbation, le carré indique le jour initial et l'amplitude totale : *noir* plus de 4 %, *hachuré* de 2 à 4 %, *blanc* moins de 2 %. L'extrémité du triangle indique le jour du minimum d'intensité.

diagramme que la répartition des perturbations n'est pas uniforme : 20/22 de celles d'amplitude > 2 % se situent en effet dans une bande ayant la demi-largeur de la période. Les droites C, de pente 27,3 jours marquent le passage au centre du disque du méridien de référence de Carrington servant au numérotage des rotations dans l'étude des phénomènes solaires.

Les courbes 1 et 2 présentent une grande analogie de forme, on a porté en M 1 M 2, *m* 1 et *m* 2 les positions respectives des maxima et minima des premiers harmoniques de leur décomposition en série de Fourier, qui rendent compte d'environ 85 % de la variation observée. Le sens du déphasage relatif des deux courbes indique que la période moyenne de la variation est supérieure à celle de 27 jours employée pour l'analyse; son amplitude : 4,3 jours, comparée au décalage moyen des deux séries d'observations : 270 jours soit dix séquences permet de calculer cette période

moyenne : $27 + 4,3/10 = 27,43$ jours solaires moyens avec une erreur probable de l'ordre de 0,25 jours.

4. En appliquant cette même méthode d'analyse à des tranches successives des deux séries de mesures, A et B pour la première, CD et E pour la seconde, il est possible de préciser ce résultat. Les quatre premières tranches donnent des courbes semblables, de phase variant *linéairement* avec le temps, on peut en conclure que la période de récurrence est restée, d'octobre 1956 à avril 1958 dans un rapport constant avec celle d'analyse,

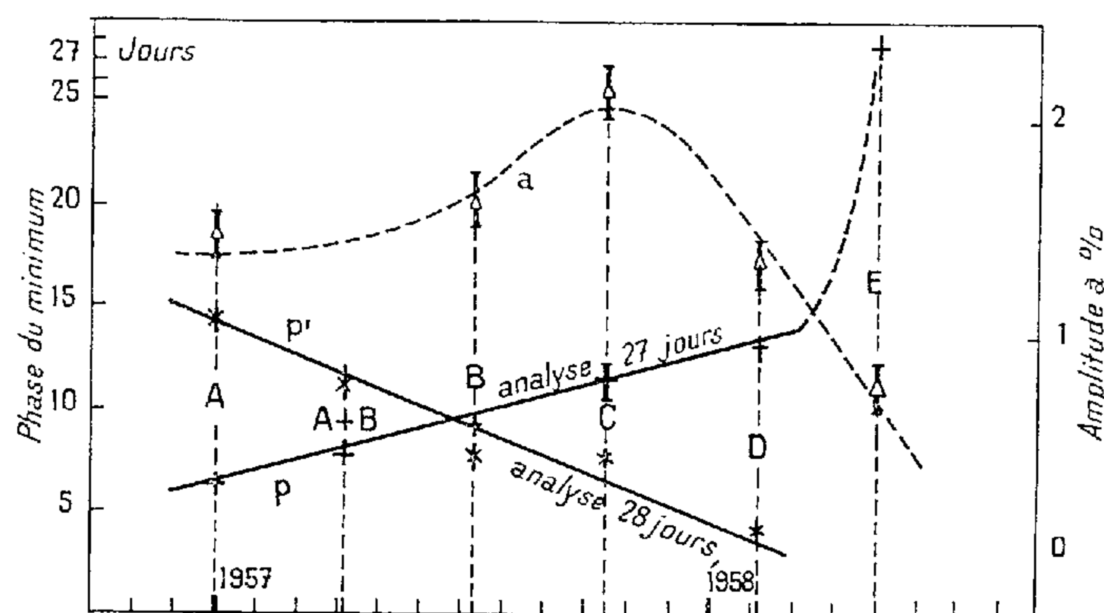


Fig. 2.

donc stable, la dernière tranche, E, d'avril à juin 1958 présente une phase presque opposée et une amplitude plus faible. Sous réserve du résultat de l'analyse des résultats postérieurs, on peut penser actuellement que la récurrence a changé de caractère, ou a disparu, en avril 1958; la figure 2 indique, en *a* l'amplitude de la variation, maximum en octobre 1957 et sa phase relative *p*. La pente de la droite conduit à la valeur probable de $27,45 \pm 0,1$ jours solaires moyens ([6]).

Nous avons repris les mêmes calculs à partir d'une période d'analyse de 28 jours. On trouve que la phase relative varie encore linéairement, mais en *sens inverse*, la période d'analyse est, cette fois-ci, supérieure à celle du phénomène. On obtient la courbe *p'* (*fig.* 2), et la valeur probable de $27,25 \pm 0,1$ jours. La période apparente la plus probable est donc finalement égale à $27,35 \pm 0,1$ jours solaires moyens.

5. La stabilité de la récurrence observée implique une constance de la structure solaire durant le même laps de temps, qui coïncide avec le maximum d'activité du cycle. Il convient donc de rechercher quels sont les phénomènes qui présentent une telle caractéristique. On peut, dès à présent faire les remarques suivantes :

1° En connexion avec cette étude, M. Trellis ([7]) a trouvé une activité coronale stable durant la même période, localisée vers la latitude Nord

de 20° et la longitude de 350° qui correspond à peu près à celle pour laquelle nous observons le maximum de perturbations.

2° La période apparente trouvée correspond à celle de la rotation de la surface solaire aux latitudes Nord et Sud de 16,5 ± 1,5° ([8]), valeur en accord avec la latitude moyenne des phénomènes optiques, taches et couronne, à cette phase du cycle solaire.

(*) Séance du 26 janvier 1959.
([1]) J. A. Simpson, W. H. Fonger et S. B. Treiman, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 934.
([2]) S. E. Forbush, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 1108 et *Terr. Magn.*, 42, 1937, p. 1.
([3]) Y. S. Glokova, *Isv. An. S. S. S. R.*, Ser. Fis., 17, 1953, p. 136.
([4]) C. Chree, *Phil. Trans.*, A, 213, 1913, p. 245 et A, 212, 1913, p. 76.
([5]) J. Bartels, *Terr. Magn. Atm. Elect.*, 37, 1932, p. 48.
([6]) A. Fréon, Communication, Colloque de Durham, Angleterre, septembre 1958.
([7]) M. Trellis, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1964.
([8]) M. Trellis, *Thèses Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire et influences intra- et intermoléculaires sur les protons des groupes* CH *du pyrrole et composés analogues.* Note de Mme **Marie Freymann** et M. **René Freymann**, transmise par M. Francis Perrin.

Si la *résonance magnétique nucléaire* (R. M. N.) donne moins de renseignements que l'infrarouge ([1]), ([2]) sur NH (élargissement et affaiblissement de la raie par effet quadrupolaire de ^{14}N), nous allons montrer que, par contre, *elle renseigne sur les modifications des interactions intramoléculaires des protons des* CH *du pyrrole (en* α *ou* β *par rapport à* N).

Les mesures sont effectuées à 25 MHz (Trub-Tauber) par la méthode du tube tournant (boule sphérique) et la technique des bandes latérales ; le cyclohexane (5 %) est pris comme repère interne;

1. Effet intramoléculaire de S, NH ou O. — *Thiophène, pyrrole, furane.* — Les effets intramoléculaires de S, NH ou O (*fig.* 1) sur la R. M. N. des protons des CH (α ou β) sont très différents :

Pour le *thiophène* C_4H_4S une raie large d'environ 2 Hz ne nous a pas montré de structure nette.

Pour le *pyrrole* C_4H_4NH, par contre, on observe les deux effets intramoléculaires : déplacement chimique $\delta_{\alpha\beta}$ et couplage spin-spin J :

$$\Delta\nu = 4\,\text{Hz} \qquad \text{soit} \quad \delta_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = 0{,}16.10^{-6}, \qquad J = 2\,\text{Hz}, \qquad \frac{J}{\Delta\nu} = 0{,}5;$$

valeurs en bon accord avec celles de W. Reeves ([3]).

Pour le *furane* C_4H_4O, l'influence de O sur le proton en α est beaucoup

plus grande que sur celui placé en β; par contre, le couplage J est plus faible que pour le pyrrole :

$$\Delta\nu = 20,5 \text{ Hz} \quad \text{soit} \quad \delta_{\alpha\beta} = 0,82.10^{-6}, \quad J = 0,75 \text{ Hz}, \quad \frac{J}{\Delta\nu} = 0,037.$$

La comparaison de ces trois molécules confirme les possibilités d'application de la R. M. N. à l'étude de leur réactivité chimique (et de celle de leurs dérivés).

2. Effet intramoléculaire des liaisons intermoléculaires : liaison hydrogène du pyrrole avec la pyridine ou des solvants oxygénés. — Les figures 1 et 2 montrent les déplacements des raies CH (α ou β) du pyrrole associé, par liaison hydrogène intermoléculaire N—H... N ou N—H... O, avec divers solvants. Ces déplacements traduisent les variations (intramoléculaires) de la constante d'écran σ $[H = H_0(1-\sigma)]$, du fait de la liaison intermoléculaire.

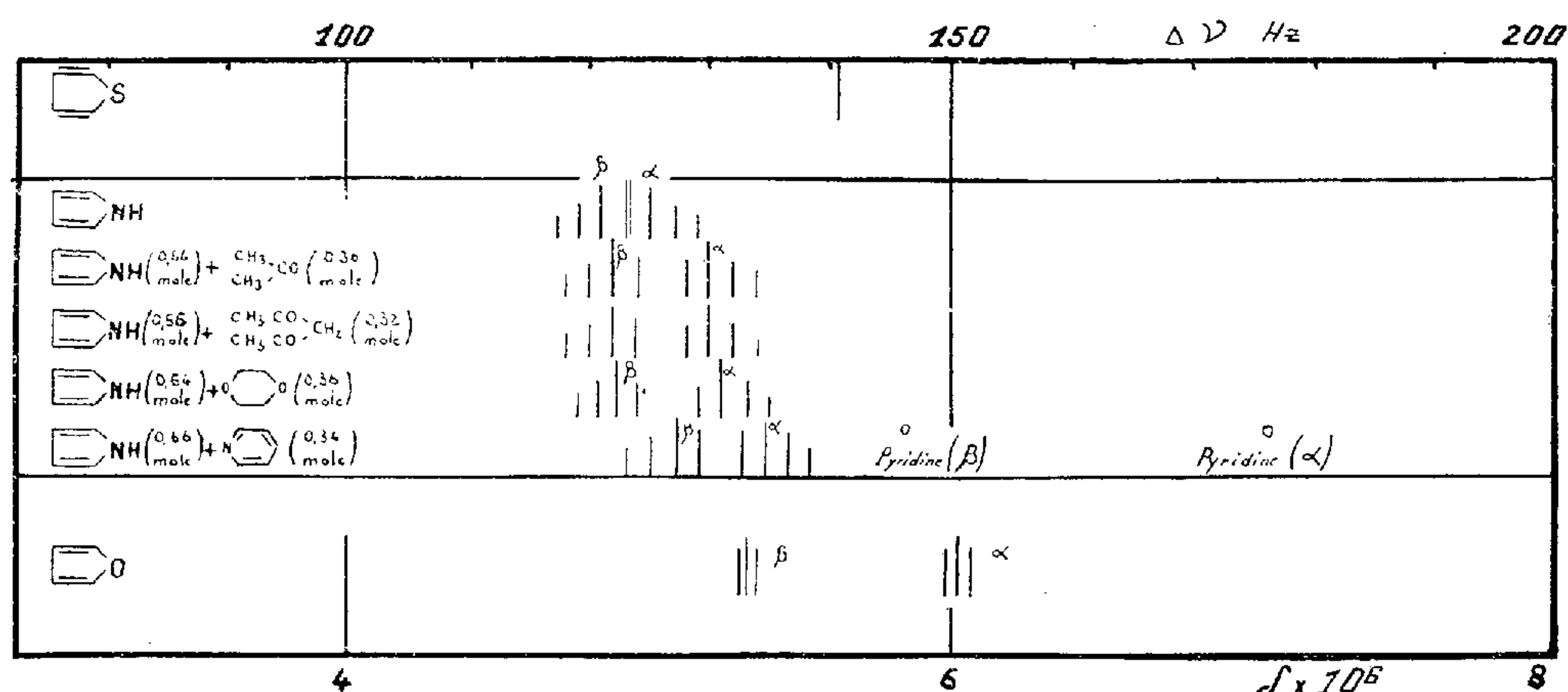


Fig. 1.

1° *Pyrrole+pyridine*. — La liaison hydrogène intermoléculaire (N—H...N) pyrrole-pyridine se manifeste : *a*. par un déplacement des composantes α et β du pyrrole vers les champs faibles (*fig.* 1); *b*. par un accroissement de $\delta_{\alpha\beta}$ (*fig.* 1 et 2); *c*. par une valeur sensiblement inchangée de J (pour le souligner, nous avons porté, sur la figure 2A, les quatre composantes de α et de β). Par exemple pour 0,66 mole pyrrole + 0,34 mole pyridine, nous obtenons

$$\Delta\nu = 7,5 \text{ Hz}, \quad \delta_{\alpha\beta} = 0,30.10^{-6}, \quad J = 2 \text{ Hz}, \quad \frac{J}{\Delta\nu} = 0,267.$$

D'autre part, on trouvera sur la figure 2A le déplacement des composantes α et β de la pyridine (la raie la plus intense a seule été représentée).

On peut en déduire que :

1° Du fait de la liaison intermoléculaire N—H... N *l'effet d'écran intramoléculaire de l'atome* N *du pyrrole sur son proton en* α (*et, à un degré moindre, en* β) *est augmenté* (σ varie d'environ 15 % pour α, 5 % pour β);

2° En même temps, *l'effet d'écran intramoléculaire de l'atome* N *de la pyridine sur son proton en* α (et à un degré moindre en β ou γ) *est diminué.*

2° *Pyrrole et solvants oxygénés.* — *L'acétylacétone, l'acétone et le dioxane* produisent des effets analogues à ceux de la pyridine, mais plus faibles : La composante β ne se déplace que très faiblement, mais la composante α se déplace nettement vers les champs faibles (sur la figure 2 B, seule a été représentée la composante la plus intense; le couplage J reste constant, ici aussi). On notera que nos résultats sont en contradiction apparente avec ceux de Reeves (³).

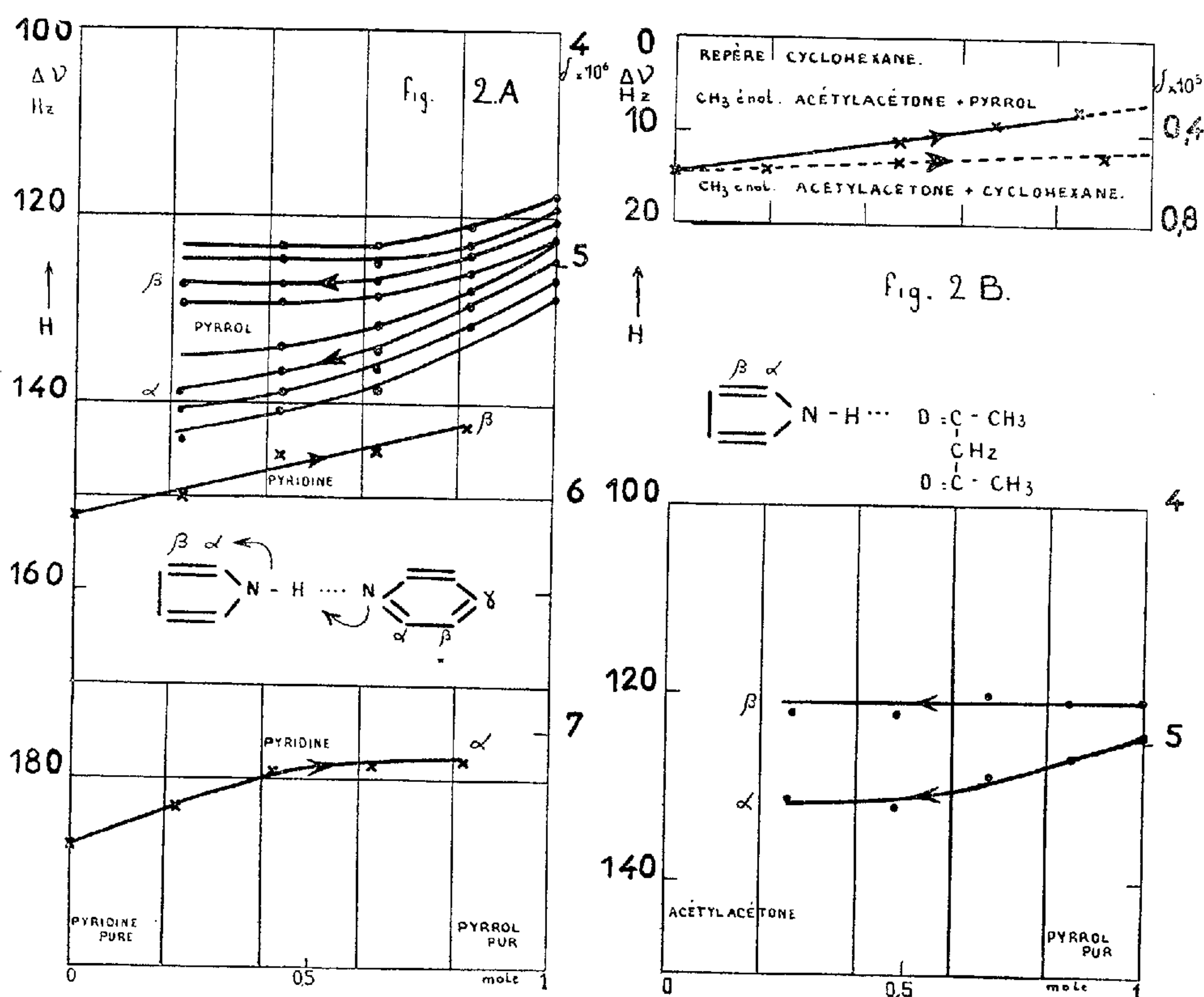


Fig. 2.

Cela résulte de ce que nous repérons les raies par rapport au cyclohexane, alors que cet auteur utilisait comme repère la raie CH_3 énol. Or, comme le montre la partie supérieure de la figure 2 B, cette raie CH_3 se déplace dans les mélanges pyrrole + acétylacétone (et, également, pour cyclohexane + acétylacétone; cyclohexane + acétone; pyrrole + acétone).

On peut tirer de ces observations les mêmes conclusions que pour les mélanges pyrrole-pyridine.

(¹) M. FREYMANN, *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 11.

(²) VINOGRADOV et LINNELL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 93; N. FUSON, P. PINEAU et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 454.

(³) *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1351.

ÉLECTROCHIMIE. — *Caractéristiques dynamiques du nerf artificiel d'Ostwald-Lillie au cours de la période réfractaire. Interprétation polarographique.* Note (*) de MM. **Louis Gougerot** et **Rinaldo Alfieri**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'étude des caractéristiques dynamiques obtenues par imposition d'ondes triangulaires de courant alternatif d'une fréquence de quelques hertz a montré l'existence, au cours de la période réfractaire du modèle d'Ostwald-Lillie (fer dans l'acide nitrique), de paliers transitoires qui sont interprétés comme des paliers de polarographie de l'ion nitreux, auquel Bonhöffer attribue l'existence de cette période réfractaire.

On sait que, guidé par des considérations de cinétique chimique de la réaction de passivation du fer dans l'acide nitrique, Bonhöffer (1), (2) attribue en grande partie la période réfractaire du nerf artificiel d'Ostwald-Lillie au dégagement d'acide nitreux qui a accompagné l'excitation. Le meilleur argument expérimental en faveur de cette interprétation est que l'addition de substances qui, telles l'urée, détruisent NO^2H, entraîne un raccourcissement important de cette période réfractaire.

Dans une étude antérieure sur l'excitation par le courant alternatif de ce modèle (3), nous avions été frappés par l'existence, à la suite d'une excitation, sur les courbes traçant en fonction du temps le potentiel à courant imposé de l'électrode de fer (par rapport à une électrode indifférente de platine) d'un « crochetage » transitoire; celui-ci apparaissait aussitôt après la repassivation lorsque l'impédance (évaluée par l'amplitude du potentiel alternatif), très basse pendant la durée du potentiel d'action, était remontée à une valeur proche de sa valeur initiale; il disparaissait après une durée en liaison avec la période réfractaire, car cette disparition annonçait en général, lorsque l'intensité alternative imposée était suffisante, une nouvelle excitation dans les quelques périodes suivantes.

La présente Note apporte de ce phénomène une étude expérimentale plus précise au moyen de caractéristiques dynamiques obtenues par des ondes triangulaires de courant imposé à très basse fréquence.

Technique. — Un fil de fer à basse teneur en carbone (0,7 %), enrobé de plexiglas sauf sur sa tranche, et une large électrode de platine plongent dans un godet contenant de l'acide nitrique (densité 1,33), pur ou saturé en urée. Par l'intermédiaire d'une forte résistance série (50 000 Ω) un courant formé d'ondes triangulaires symétriques fournies par un générateur très basse fréquence (oscillateur TBF, GB 64 de la C. R. C.) est imposé à la cellule électrochimique, avec une amplitude de l'ordre de 0,4 mA. Celle-ci est suffisante pour provoquer, très peu de temps après sa mise en route, une excitation du fer. La tension de la source (proportionnelle au courant) est appliquée aux plaques de déviation horizontale d'un oscillographe

cathodique, la tension entre fer et platine aux plaques de déviation verticale : on réalise ainsi une caractéristique intensité-tension à courant imposé, puisque la variation du courant est linéaire entre chaque retournement; mais caractéristique dynamique, puisque la fréquence des ondes triangulaires est comprise entre 0,25 et 5 Hz.

Résultats. — L'allure des courbes obtenues est compliquée et montre bien la non-linéarité de l'impédance. Mais le fait le plus marquant est

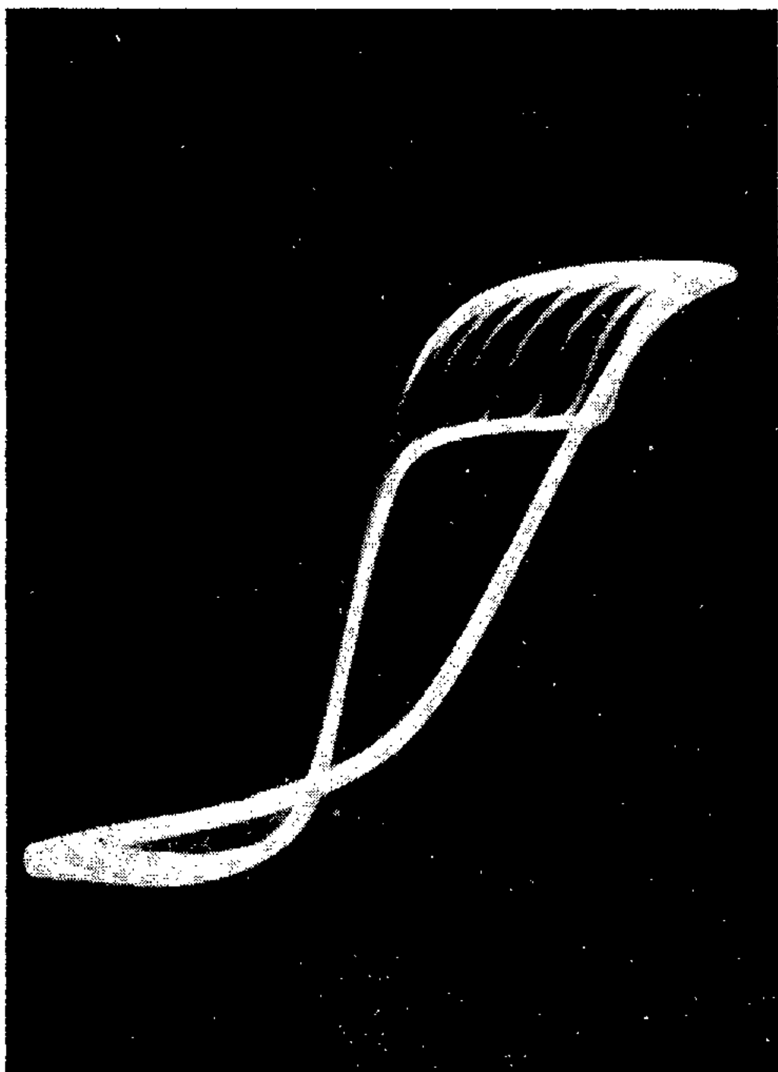


Fig. 1.

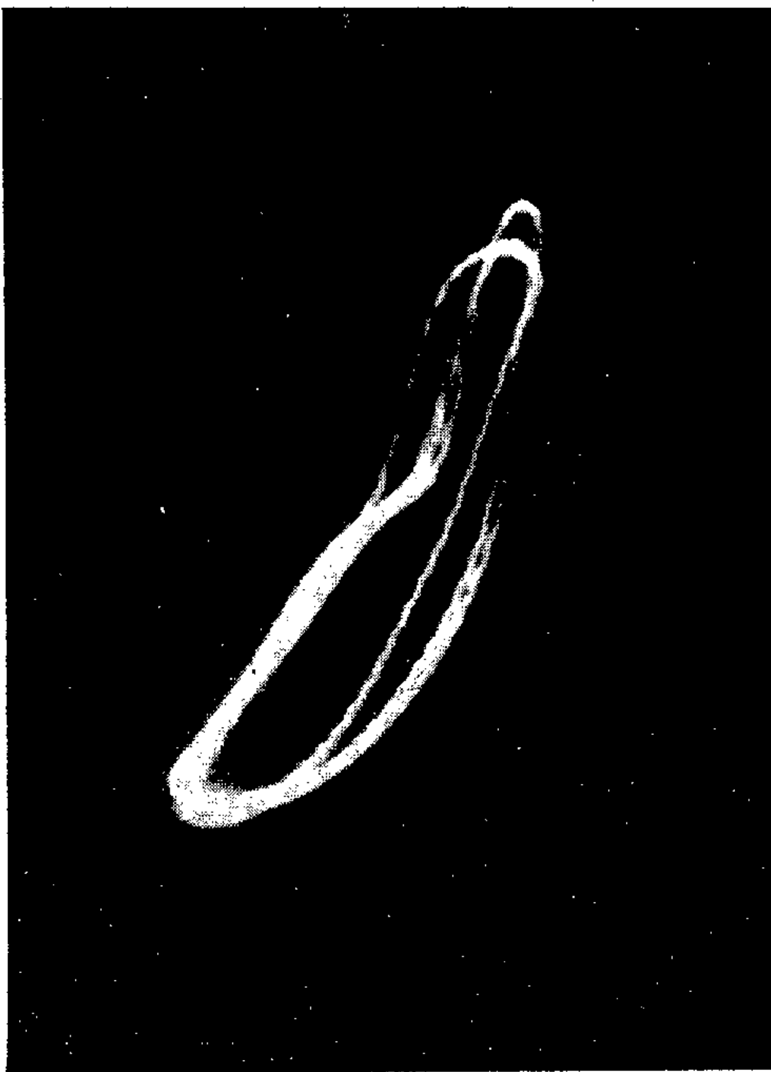


Fig. 2.

l'existence, dans la région où le fer devient anode, *d'un palier* apparaissant dès que la caractéristique atteint sa plus grande hauteur; *la largeur de ce palier est d'emblée maximale, puis elle décroît au cours des cycles successifs*, enfin le palier lui-même disparaît. La photographie de la figure 1 a été prise en laissant plusieurs cycles s'impressionner sur le même cliché : de droite à gauche on y observe bien des paliers de largeur décroissante. La fréquence des ondes triangulaires y étant de 2 Hz, l'évolution complète a duré 8 cycles, soit 4 s. La fréquence optimum est au voisinage de 2 Hz, mais on observe nettement ce phénomène entre 0,25 et 5 Hz, sa durée semble d'ailleurs d'autant plus longue que la fréquence est plus basse. A fréquence plus basse la durée d'un cycle est trop grande pour saisir plusieurs paliers successifs; à fréquence plus élevée la capacité propre

élevée des électrodes les masque. Mais surtout l'existence de ces paliers paraît bien liée à la période réfractaire, pour les raisons suivantes :

1° Les données précédentes se rapportent à l'acide nitrique saturé en urée, donnant une période réfractaire courte de l'ordre de quelques secondes; lorsqu'on utilise de l'acide nitrique pur sans urée où la période réfractaire est de l'ordre de la minute, l'évolution des paliers est qualitativement la même, mais beaucoup plus lente (plus de 20 fois);

2° Lorsque l'intensité alternative est suffisante, des excitations répétées peuvent avoir lieu; une excitation nouvelle suit de peu la disparition des paliers;

3° Pour une intensité alternative plus faible on n'observe plus d'excitations répétées par le courant alternatif lui-même; mais on peut tester l'excitabilité en surimposant un choc très bref de décharge de condensateur (pendant la portion du cycle rendant le fer cathode) : on constate alors qu'un choc d'amplitude liminaire avant l'imposition du courant alternatif est inefficace tant que le palier poursuit son évolution et ne redevient efficace que lorsque le palier a disparu.

Il est tentant d'interpréter ces paliers comme analogues à des paliers de polarographie (sur électrode de fer) correspondant à l'ion nitreux. Ainsi serait mise en évidence la bouffée d'acide nitreux en grande partie responsable, pour Bonhöffer, de la période réfractaire.

Pour essayer de le confirmer nous avons voulu voir si un pareil palier s'observait dans un milieu où la présence de l'ion nitreux était certaine. Nous n'y sommes pas parvenu avec des électrodes inattaquables (platine), mais avec une électrode de fer dans une solution très diluée de nitrite de soude, à condition d'ajouter des ions Fe^{+++} (sous forme de quelques gouttes de solution concentrée de Fe_2Cl_6) en supprimant brusquement une polarisation cathodique continue sur le fer, on reproduit des paliers analogues, dans la même région de potentiel et qui évoluent dans le temps de façon analogue (*fig.* 2).

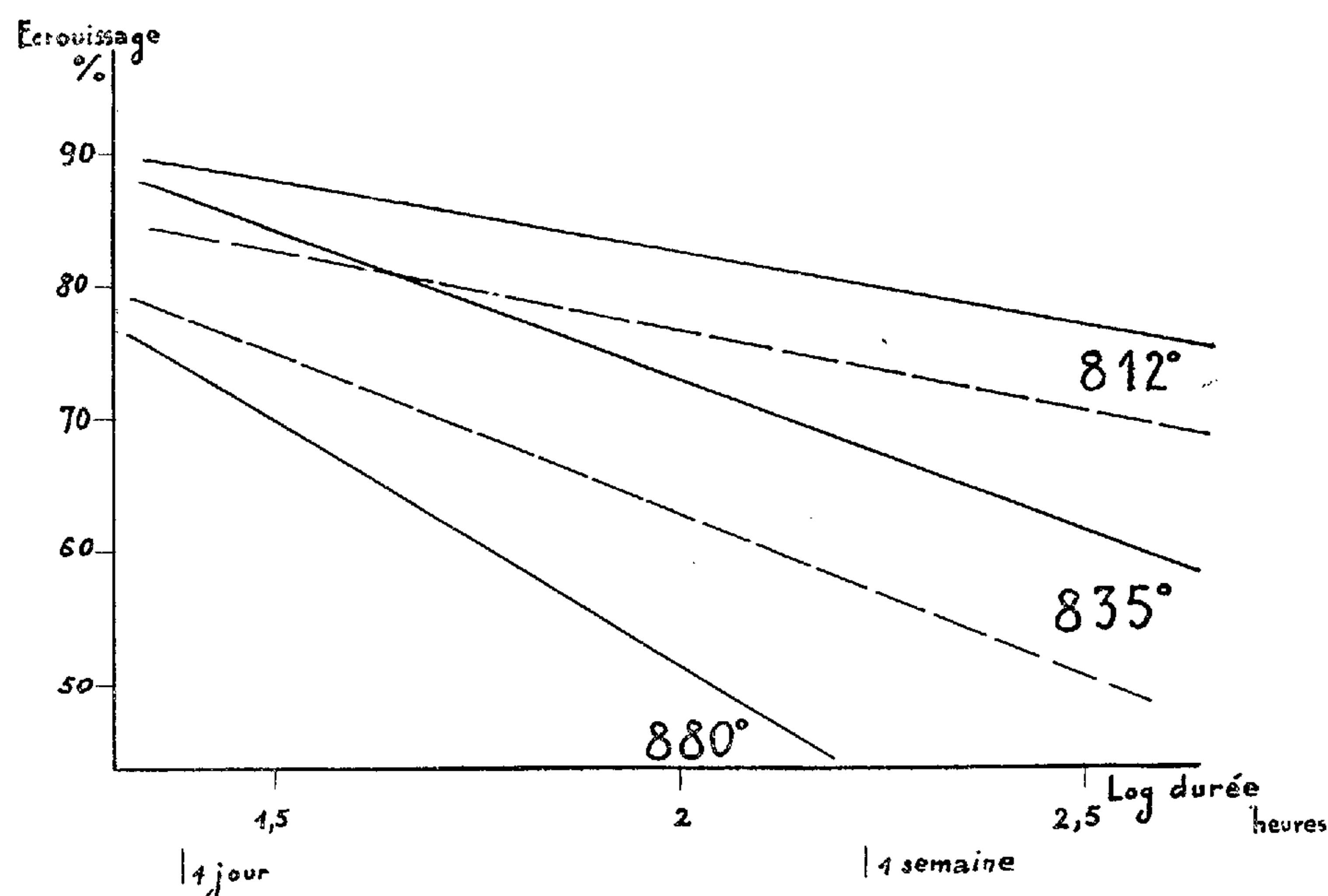
(*) Séance du 26 janvier 1959.
(1) K. F. Bonhöffer, *J. Gen. Physiology*, 32, 1948, p. 69.
(2) K. F. Bonhöffer, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 521.
(3) L. Gougerot et R. Alfieri, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2023.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Médecine, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des conditions de traitement thermique sur la croissance exagérée du fer doux.* Note de M. **Pierre Coulomb**, présentée par M. Georges Chaudron.

La croissance exagérée du fer doux est due à une élimination d'impuretés par l'hydrogène. Son apparition dépend de la composition chimique et des conditions du laminage, mais aussi du vieillissement à la température ambiante avant recuit et des conditions d'échange métal-gaz (épaisseur de la tôle et température).

Dans une Note antérieure [1], nous avions conclu de l'aspect micrographique des grains « secondaires » et surtout de l'influence du taux de laminage sur leur apparition, que la croissance exagérée dans le fer doux de type Armco était probablement liée à l'élimination par recuit dans l'hydrogène d'impuretés présentes dans le métal sous forme de phase séparée ou de ségrégation intergranulaire.



Nous avons cherché à confirmer plus directement le rôle joué par l'élimination des impuretés. Nous avons d'abord constaté que la croissance exagérée n'apparaissait pas si l'on recuisait pendant une longue durée un métal laminé dans une ampoule scellée sous atmosphère d'argon. Nous avons ensuite comparé la taille et la morphologie des grains obtenus sur six éprouvettes d'un même fer [2] ayant subi les traitements suivants :

		Traitement initial.	Taux de laminage à froid (%).	Traitement final.
a_1	Tôle dans l'état normalisé	–	63	Recuit de 192 h à 890° sous courant d'hydrogène
a_2		–	79	
b_1		Recuit 272 h à 890° sous courant d'hydrogène	63	
b_2			79	
c_1		Recuit 272 h à 890° dans une ampoule d'argon	63	
c_2			79	

Les traitements a et c conduisent seuls à l'apparition de gros grains de croissance exagérée. Dans le traitement b, le recuit initial sous hydrogène

élimine avant l'écrouissage une partie au moins des impuretés en cause, et retarde ou supprime ainsi la croissance exagérée; la comparaison des résultats des traitements *b* et *c* montre que l'absence de cristaux secondaires après le traitement *b* n'est pas due à une modification de la structure ou de la texture de départ par un premier recuit à température élevée.

Cet effet de l'hydrogène par action chimique ou par entraînement de constituants volatils est souligné par l'effet de l'épaisseur de la tôle qui modifie la cinétique des échanges métal-gaz. Nous avons comparé la recristallisation après laminage et recuit du même fer, soit dans son épaisseur initiale 3,1 mm, soit après réduction de l'épaisseur à 1,5 mm par fraisage et polissage d'une face. Les résultats obtenus au point de vue de la croissance exagérée après des écrouissages allant de 58 à 90 % et un recuit de 25 h à 890° semblent dépendre bien plus directement de l'*épaisseur finale de la tôle* que du taux d'écrouissage (tableau I).

TABLEAU I.

Exemple montrant l'influence de l'épaisseur finale et de l'écrouissage E *sur la croissance exagérée.*

Épaisseur initiale (mm).	Épaisseur finale (mm).........	1,33.	0,62.	0,31.
3,1	....	E = 57% Pas de secondaire décelable	E = 80% Secondaires assez gros	-
1,5	....	-	E = 58% Secondaires assez gros	E = 79% Secondaires très petits

La durée d'incubation et l'aspect final du grain dépendent d'autres facteurs que la composition chimique, l'épaisseur et les conditions du laminage. Les résultats que nous exposons dans cette Note ont été obtenus par une élévation progressive de la température du four et de l'échantillon, il fallait 4 h environ pour atteindre 890°. Nous avons cependant mis en évidence le rôle important d'un vieillissement à la température ambiante effectué entre l'écrouissage élevé du métal et le recuit final. Ce vieillissement dont on peut constater l'effet sur les propriétés mécaniques du métal (la charge de rupture s'élève de quelques kilogrammes par millimètre carré en quelques jours après le laminage) retarde l'apparition et l'évolution des grains de croissance discontinue, limite fortement la taille des grains obtenus sur un métal assez fortement écroui (85% par exemple) et influe sur leur texture comme nous le verrons dans une publication ultérieure. Nous étudions donc actuellement l'influence d'un vieillissement à diverses températures et l'effet de la vitesse de montée en température du recuit final.

La température du recuit final elle-même joue un rôle essentiel sur la

cinétique du phénomène : nous avons porté sur la figure quelques courbes donnant en fonction de l'écrouissage les durées de recuit nécessaires à diverses températures pour constater l'apparition des premiers grains de croissance exagérée (tracé interrompu), et pour permettre l'envahissement de la tôle par de gros grains parfaits (tracé continu). Cette seconde durée est sensiblement double de la première. Bien que pour toutes les températures comprises entre 790° et le point de transformation A_3 la croissance exagérée apparaisse avant un mois de recuit, il n'est pas possible de tirer des périodes d'incubation mesurées une énergie d'activation unique pour tous les écrouissages. Ces études cinétiques ne nous permettent donc pas de préciser le mécanisme de la croissance exagérée.

Une analyse approfondie du phénomène nécessiterait l'usage de fers très purs contenant chacun une seule impureté susceptible d'être éliminée dans l'hydrogène, par exemple le carbone, le soufre ou l'oxygène. Comme dans le cas des alliages fer-silicium, plusieurs types d'impuretés peuvent sans doute jouer un rôle analogue.

(1) P. Coulomb et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 494.

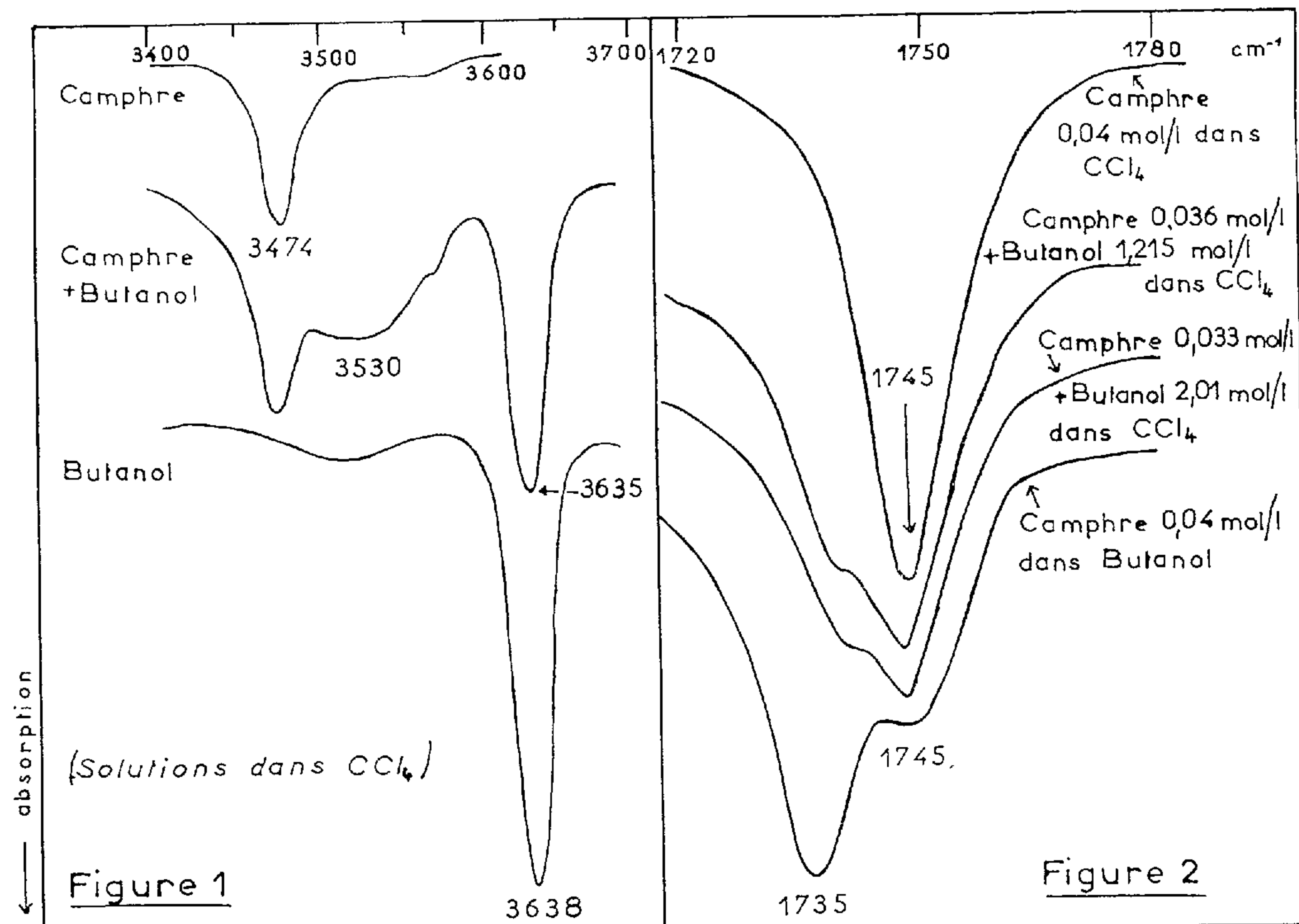
(2) Il s'agit d'un fer Armco de composition : C, 0,030 % ; Mn, 0,025 % ; S, 0,016 % ; P, 0,007 % ; Al_{met}, 0,002 % ; Al_2O_3, 0,003 % ; N_2, 0,0045 % ; Ni, 0,12 % ; Cu 0,15 %.

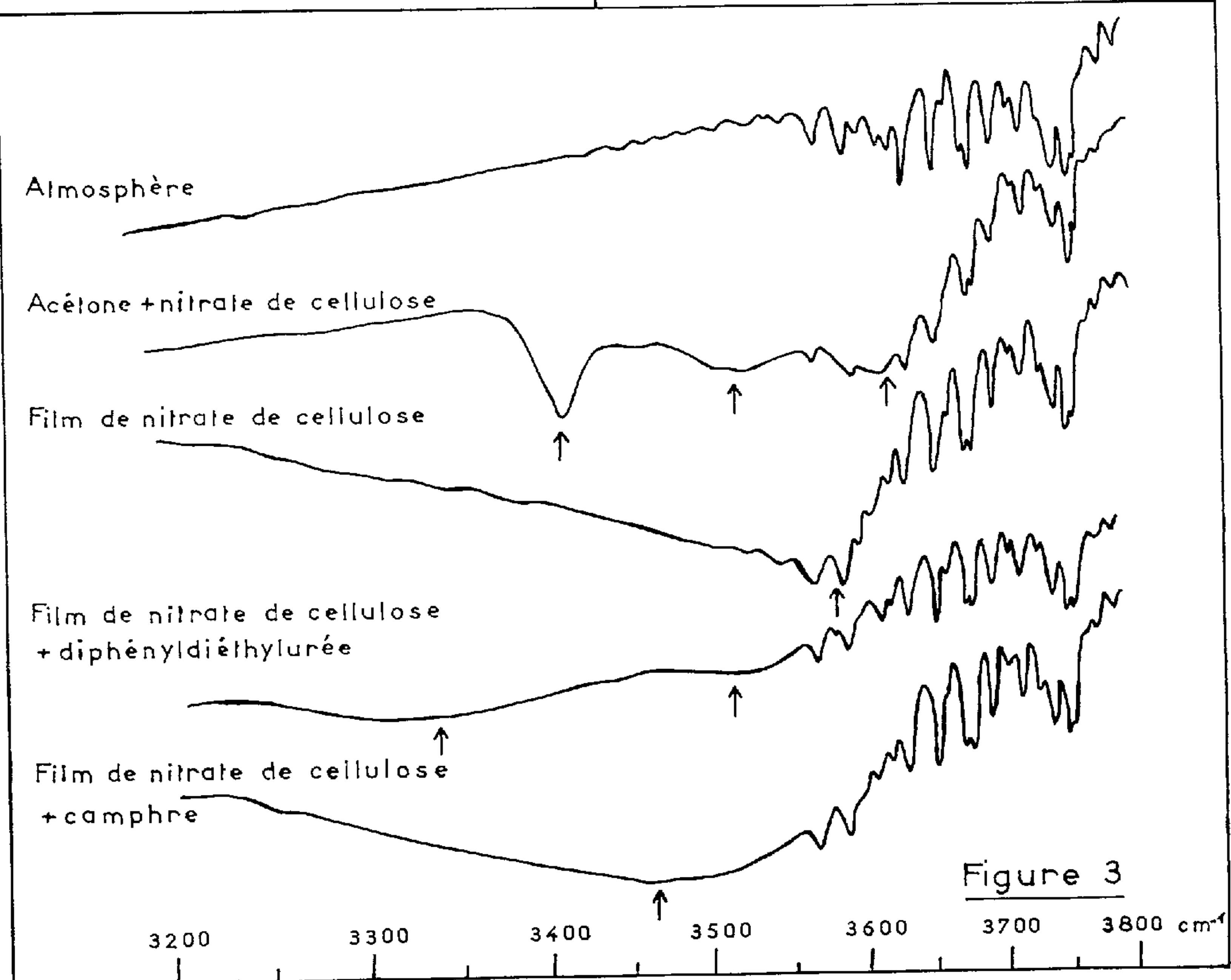
(*Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de quelques composés d'addition du nitrate de cellulose*. Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien**, MM. **Georges Champetier** et **Gilbert Chérubin**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Deux d'entre nous ont publié une première étude par spectroscopie infrarouge des composés moléculaires d'addition du nitrate de cellulose et de l'acétone (I) (1). Grâce à un meilleur outillage (2), nous avons pu reprendre cette étude et l'étendre au cas de deux autres plastifiants : le camphre (II) et la diphényldiéthylurée (III).

L'hypothèse directrice de ce travail est la formation de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyles des molécules de plastifiants et les groupements oxhydryles non estérifiés du nitrate de cellulose. C'est ce qui nous a conduits à examiner tout d'abord dans le tétrachlorure de carbone des mélanges dilués d'un alcool, donneur de protons, le butanol, avec les trois molécules porteuses du groupement carbonyle, accepteurs de protons. Les spectres ont été enregistrés dans les régions de 3 600 et 1700 cm^{-1} pour y observer la position des vibrations de valence ν (OH) et ν (CO).


3400
3500
3600
3700
Camphre
3474
Camphre
+Butanol
3530
Butanol
3635
(Solutions dans CCl_4)
3638
absorption
Figure 1
1720
1750
1780
cm⁻¹
Camphre
0,04 mol/l dans
CCl_4
Camphre 0,036 mol/l
+Butanol 1,215 mol/l
dans CCl_4
Camphre 0,033 mol/l
+Butanol 2,01 mol/l
dans CCl_4
Camphre 0,04 mol/l
dans Butanol
1745
1745
1735
Figure 2


Atmosphère
Acétone + nitrate de cellulose
Film de nitrate de cellulose
Film de nitrate de cellulose
+ diphényldiéthylurée
Film de nitrate de cellulose
+ camphre
Figure 3
3200
3300
3400
3500
3600
3700
3800 cm⁻¹

Pour des concentrations convenables — [région 3 000 cm^{-1} : butanol 0,05 mol/l, I, II ou III 0,15 à 0,3 mol/l; région 1600 cm^{-1} butanol 1 à 2 mol/l, I, II ou III 0,02 à 0,04 mol/l] — on constate sur les courbes d'absorption un dédoublement des bandes ν (OH) et ν (CO) [tableau (1 à 7)]. Il y a donc formation d'un complexe moléculaire par liaisons hydrogène $>C=O\ldots H—O$; cette interprétation est confirmée par le balancement des intensités des bandes ν (OH) et ν (CO) illustré dans les figures 1 et 2.

A la lumière de ces premières conclusions, les spectres du nitrate de cellulose (*fig.* 3) peuvent être interprétés facilement. Le film de nitrate de cellulose pur [tableau (8)] présente une bande assez large vers 3 590 cm^{-1}, position qui correspond à des vibrateurs OH faiblement liés. La solution de nitrate de cellulose dans l'acétone [tableau (9)] montre dans cette même région une absorption très large avec deux sous-maximums vers 3 610 et 3 520 cm^{-1}; le premier correspond aux vibrateurs OH des molécules de nitrate de cellulose non complexés, le second aux vibrateurs liés aux groupements carbonylés de l'acétone. On trouve bien d'ailleurs à 1709 cm^{-1} l'absorption due aux vibrateurs C=O, perturbés par liaisons hydrogène. Pour le film nitrate de cellulose-camphre [tableau (10)], la bande ν (CO) occupe la même position que dans le complexe butanol-camphre; quant à la bande ν (OH), large de 200 cm^{-1}, environ, nous n'avons pas réussi à la dédoubler, mais seulement à modifier la position de son centre situé vers 3 450 cm^{-1} en fonction de la proportion de camphre. Pour le film nitrate de cellulose-diphényldiéthylurée [tableau (11)], la bande ν (OH) très large présente dans certaines conditions deux sous-maxima, vers 3 520 et 3 330 cm^{-1}; dans la région de 1650 cm^{-1}, une bande caractéristique du nitrate de cellulose, ν (NO_2), ne permet pas de distinguer l'absorption propre aux vibrateurs ν (C=O), l'exemple du butanol conduisant à l'attendre dans la région de 1630 cm^{-1}.

	Mélanges.	ν_{OH} (cm^{-1}).	ν_{OH} complexé (cm^{-1}).	$2\nu_{CO}$ (cm^{-1}).	ν_{CO} (cm^{-1}).	ν_{CO} complexé (cm^{-1}).
(1)	Butanol (Sol. CCl_4)..............	3 638	–	–	–	–
(2)	Acétone I (Sol. CCl_4).............	–	–	3 410	1 717	–
(3)	Camphre II (Sol. CCl_4)...........	–	–	3 474	1 745	–
(4)	Diphényldiéthylurée III (Sol. CCl_4).	–	–	3 294	1 655	–
(5)	I + butanol (Sol. CCl_4)........	3 638	∼3 520	–	1 718	1 709
(6)	II + » »	3 635	∼3 530	3 474	1 745	1 735
(7)	III + » »	3 637	∼3 480	3 294	1 652	1 633
(8)	Nitrate de cellulose (film)..........	∼3 590	–	–	–	–
(9)	Nitrate de cellulose + I (Sol. CCl_4).	3 610	∼3 520	3 410	–	1 709
(10)	» » + II (film).....	∼3 450		–	–	1 733
(11)	» » + III (film).....	∼3 520	∼3 330	–	–	1 645 (très large)

Il semble qu'on puisse conclure à l'existence de complexes moléculaires par liaisons hydrogène entre le nitrate de cellulose et les trois molécules carbonylées étudiées. De tels complexes avaient déjà été mis en évidence sans qu'il ait été possible de préciser le mécanisme de leur formation (3).

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) G. Champetier et G. Chérubin, *Die Makromoleculare Chemie*, 18, 1955, p. 178.

(2) Région 3000 : spectromètre Perkin Elmer, 112 double passage, prisme LiF; Région 1600 : spectromètre Perkin Elmer, 21 double faisceau, prisme CaF_2.

(3) Desmaroux, *Mémorial Poudres*, 20, 1923, p. 70; 23, 1928, p. 54; *J. Chim. Phys.*, 28, 1931, p. 63; F. Boyer-Kawenoki et G. Champetier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1053; F. Boyer-Kawenoki, *ibid.*, 236, 1953, p. 2315.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la structure électronique des hydrocarbures monocycliques conjugués.* Note de Mlle **Françoise Combet-Farnoux** et M. **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dès les débuts de la Chimie quantique, il avait été indiqué qu'un système de six électrons π formé par l'arrangement régulier de cinq ou sept carbones non saturés $(CH)_5^-$ ou $(CH)_7^+$, devrait posséder des propriétés aromatiques analogues à celles du benzène (1). Le développement de la chimie des ferrocènes et des tropones a permis récemment de vérifier la validité de ces prédictions. Du point de vue quantitatif cependant, les études théoriques ont été limitées au domaine des transitions électroniques (2). Des calculs plus détaillés s'étant révélés utiles pour l'interprétation de certaines expériences de spectrographie de masse (3), (4), nous donnons ici quelques résultats concernant l'énergie de résonance des différents ions et radicaux cyclopentadiényle et tropénium.

Les calculs ont été effectués par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, à partir d'orbitales atomiques $2p\pi$ de charge effective $Z^* = 3,18$, espacées de $1,40$ Å. Toutes les intégrales atomiques ont été prises en considération, mais les variations possibles de la charge effective ou de la distance internucléaire C—C avec l'ionicité de chaque composé ont été négligées. Les orbitales moléculaires que nous avons utilisées sont celles qui correspondent à la symétrie complète du pentagone ou de l'heptagone régulier :

$$\varphi_k = \mathcal{N} \sum_{r=1}^{n} e^{2\pi i \frac{k(r-1)}{n}} \chi_r \qquad (k = 0,\ 1,\ \ldots,\ n-1).$$

L'emploi de ces formes complexes est indispensable pour l'étude des configurations à couches électroniques incomplètes, comme celles des radicaux $(CH)_5^\bullet$ et $(CH)_7^\bullet$, parce qu'elles donnent la bonne distribution des électrons entre les

orbitales dégénérées. Dans le cas des ions $(CH)_5^+$ et $(CH)_7^-$, il s'ajoute une dégénérescence de spin, à lever par interaction de configuration du premier ordre.

L'énergie de conjugaison d'un système d'électrons π ou énergie de résonance verticale ([5]), peut être définie de la façon suivante : si E_N représente l'énergie de l'état fondamental et E_K l'énergie de la formule chimique de référence, l'énergie de conjugaison est $R = E_K - E_N$, à condition que E_K et E_N soient calculées avec les mêmes approximations au moyen de fonctions d'onde totales Ψ_K et Ψ_N de même forme.

Dans le cas présent, Ψ_K est donc le déterminant construit sur les fonctions mono-électroniques qui représentent les électrons π localisés sur les doubles liaisons ou sur les atomes de carbone de la formule chimique. Du fait que ces fonctions ne sont pas en général orthogonales, pour le calcul de E_K il y a lieu d'effectuer une orthogonalisation préalable ([5]); mais comme ce procédé ne conduit pas nécessairement à un système de fonctions équivalent aux orbitales localisées pour les états à couches incomplètes ([6]), nous avons préféré calculer E_K directement à partir des orbitales non orthogonales par la formule de Löwdin ([7]), ce qui permet de vérifier ensuite la validité des différents systèmes d'orbitales orthogonales possibles.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous; la première colonne contient les valeurs de R calculées par la méthode complète, la seconde colonne celles qu'on trouve en adoptant le schéma simplifié de Pariser et Parr ([8]) pour la détermination des intégrales électroniques. Dans ce dernier calcul, l'intégrale semi-empirique β de la théorie a été fixée à — 43,8 kcal/mol, par ajustement sur l'énergie de résonance verticale du benzène estimée par Mulliken ([5]).

Composés.		R (kcal/mol) Méthode complète.	Méthode simplifiée.
$(CH)_5^-$		149,0	124,9
$(CH)_5^{\cdot}$		27,5	60,7
$(CH)_5^+$	$^3A'_2$	140,8	97,5
	$^1E'_2$	81,1	70,7
	$^1A'_1$	21,4	44,0
Benzène ([5])		73,1	(78,4)
$(CH)_7^+$		170,7	146,6
$(CH)_7^{\cdot}$		43,0	79,3
$(CH)_7^-$	$^3A'_2$	153,7	114,3
	$^1E'_2$	131,2	107,7
	$^1A'_1$	108,8	101,0

Certaines discordances apparaissent, dans le cas des états à couches incomplètes tout au moins, mais les deux méthodes s'accordent pour attribuer aux systèmes de six électrons $\pi\,(CH)_5^-$ et $(CH)_7^+$, une énergie R importante, supé-

rieure même à celle du benzène. Il semble que l'expérience conduise à une conclusion identique (4).

(1) E. HÜCKEL, *Z. Paysik*, 70, 1931, p. 204.
(2) A. JULG et B. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 481; H. C. LONGUET-HIGGINS et K. L. MC EVEN, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 719.
(3) P. N. RYLANDER, S. MEYERSON et H. M. GRUBB, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 842.
(4) H. J. DAUBEN, Communication personnelle.
(5) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.
(6) G. BERTHIER, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 141.
(7) *Ph. Rev.*, 97, 1955, p. 1490.
(8) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La décarboxylation des acides α aminés en présence de cétones.* Note (*) de M. **GEORGES CHATELUS**, présentée par M. Marcel Delépine.

La décarboxylation thermique des acides α aminés aliphatiques et aromatiques donne naissance à l'amine correspondante, avec des rendements élevés, lorsqu'on opère au sein d'une cétone convenablement choisie. La réaction se produit normalement, sans donner lieu à transamination.

On sait que les acides α aminés se décarboxylent thermiquement dans un milieu convenable (hydrocarbures, par exemple), en présence de substances comme les peroxydes qui accélèrent considérablement la vitesse de réaction, en donnant l'amine correspondante.

Par ailleurs, la décarboxylation des acides aminés en présence d'un aldéhyde aromatique est une réaction rapide, ainsi que l'avait constaté Curtius (1). La réaction ne conduit pas seulement à l'amine attendue : ainsi, en présence d'aldéhyde benzoïque, la valine se décarboxyle partiellement en isobutylamine mais surtout, par suite de transamination, en benzylamine.

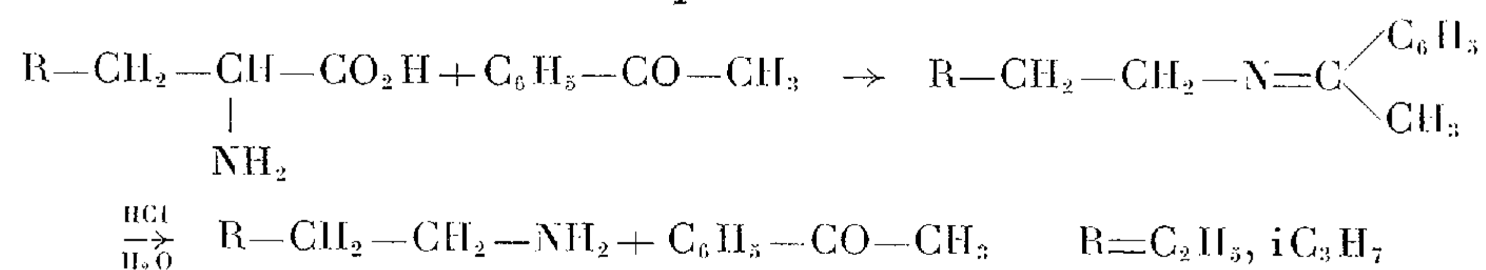
Dose (2) a montré qu'on obtenait uniquement l'isobutylamine en décarboxylant la valine en présence de diméthylaminobenzaldéhyde. La transformation n'est cependant pas totale.

Ayant constaté l'influence favorable à la décarboxylation de petites quantités d'α-tétralone, au sein d'un hydrocarbure, et nous inspirant des observations ci-dessus, nous avons substitué aux milieux inertes habituellement choisis, une cétone aromatique simple.

C'est ainsi que dans l'acétophénone, solvant et réactif, on décarboxyle la leucine avec un rendement pratiquement quantitatif. Il est logique de supposer qu'il se forme une combinaison analogue à une base de Schiff entre l'acide aminé et la cétone, combinaison qui se décarboxylerait plus

aisément que l'acide lui-même en donnant la base de Schiff se formant normalement entre la cétone et l'amine finale. Cette base peut aisément s'hydrolyser en isoamylamine et cétone, l'amine étant recueillie sous forme de chlorhydrate.

Contrairement à ce qui se passe avec l'aldéhyde benzoïque, les cétones aromatiques étudiées ne donnent pas lieu à transamination. On obtient avec des rendements habituellement élevés, l'amine correspondant à l'acide mis en œuvre. La réaction peut se schématiser :



$$R-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H + C_6H_5-CO-CH_3 \rightarrow R-CH_2-CH_2-N=C\begin{smallmatrix}C_6H_5\\CH_3\end{smallmatrix}$$

$$\xrightarrow[H_2O]{HCl} R-CH_2-CH_2-NH_2 + C_6H_5-CO-CH_3 \qquad R=C_2H_5,\ iC_3H_7$$

Mode opératoire. — Dans un appareil rodé, chauffé électriquement ou par thermostat, on porte 10 g de leucine au sein de 40 g d'acétophénone à 150°, pendant 2 h. On agite mécaniquement pour assurer l'homogénéité du milieu et opère sous léger courant d'azote.

La réaction est contrôlée au moyen de deux absorbeurs, à chaux sodée et ascarite qu'on pèse en fin d'opération, obtenant le poids de CO_2 éliminé.

On libère l'amine de sa combinaison avec la cétone, par traitement à HCl 3N aqueux. On extrait le chlorhydrate d'amine qu'on dessèche.

Une opération ainsi conduite a donné les résultats suivants :

Poids de leucine : 10 g;

Acétophénone : 40 g;

CO_2 dégagé : 3,25 g (théorie : 3,35 g);

Taux d'azote du produit brut de réaction : 2,2 %;

Poids de chlorhydrate d'isoamylamine pur 8 g (F 215°) (80 % de la théorie).

L'acétophénone est aisément récupérable après lavage et distillation.

Le mode opératoire n'est ainsi décrit qu'à titre d'exemple; nous poursuivons les recherches en vue d'en préciser certains points.

Extension de la réaction. — Cette réaction a été étendue :

a. Aux acides α aminés aliphatiques (leucine, valine, etc.);

aux acides α aminés comportant un noyau aromatique, telle la phénylalanine (CO_2 dégagé : 100 %; rendement en amine : 81 %);

aux acides α aminés monoalcoylés à l'azote : la N-monométhylleucine, par exemple (CO_2 dégagé : 92 % théorie; on obtient le chlorhydrate de N-méthylisoamylamine avec un rendement de 80 %, F 180°). Dans ce cas le produit intermédiaire n'est pas la base de Schiff : sa structure sera élucidée ultérieurement. Dans les mêmes conditions, les acides aminés N-dialcoylés ne se décarboxylent pas.

b. A d'autres cétones cycliques ou aromatiques (cyclohexanone, méthylcyclohexanones, cycloheptanone, benzophénone, camphre, etc.).

La limitation du choix des cétones est liée en premier lieu à leur structure (les cétones aliphatiques permettent des décarboxylations très partielles) : il est vraisemblable que celle-ci intervient dans l'aptitude que présentent les cétones à donner des bases de Schiff avec l'acide aminé qu'on fait réagir. En second lieu, à leur point d'ébullition qui doit permettre d'atteindre une vitesse de décarboxylation suffisante.

L'extension de ce procédé de décarboxylation est à l'étude, mais, d'ores et déjà, il nous paraît applicable à l'obtention d'amines à partir d'une grande variété d'acides α aminés et, éventuellement, au dosage de certains de ces acides par décarboxylation quantitative.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) T. CURTIUS et G. LEDERER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 19, 1886, p. 2462.

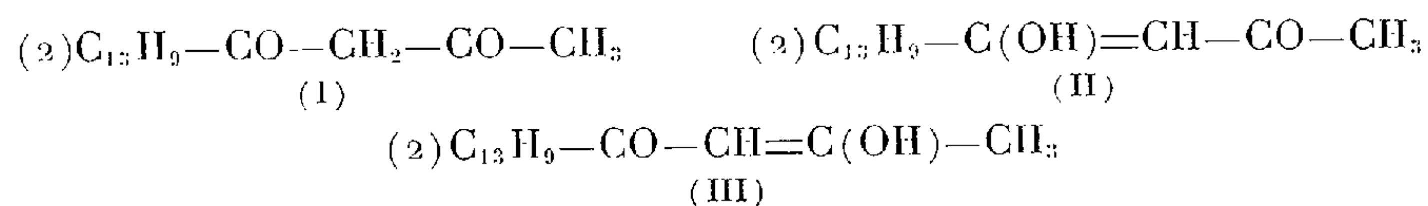
(2) K. DOSE, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1251.

(*Institut du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de quelques composés hétérocycliques dérivés de la fluoroyl-(2) acétone*. Note de M. **MODESTE MARTYNOFF**, présentée par M. Marcel Delépine.

La constitution des isoxazoles et du pyrazole résultant de l'action de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine sur la fluoroyl-(2) acétone a été déterminée par des synthèses non ambiguës, à partir des cétones dibromées ayant le même squelette carboné que la β-dicétone.

Au cours d'une étude sur la fluoroyl-(2) acétone (I) (1), j'avais décrit, entre autres, quelques composés hétérocycliques qui en dérivent par action de l'hydroxylamine, de l'hydrazine et de la phénylhydrazine. Étant donnée la constitution asymétrique de la β-dicétone, on pouvait envisager pour chacun de ces composés deux formules correspondant à l'un ou à l'autre des deux énols (II) et (III), théoriquement possibles.

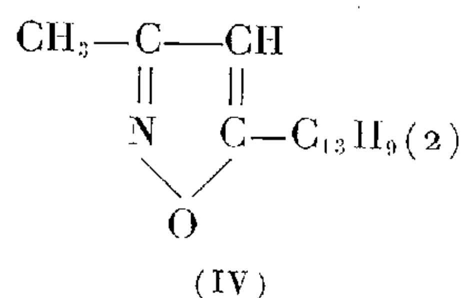


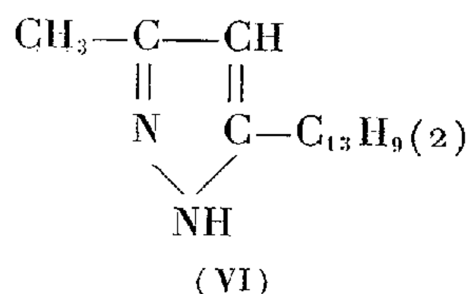
$$(2)C_{13}H_9-CO-CH_2-CO-CH_3 \quad (I) \qquad (2)C_{13}H_9-C(OH)=CH-CO-CH_3 \quad (II)$$

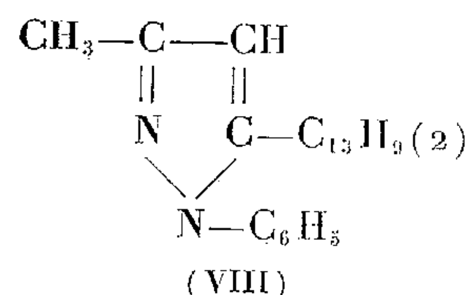
$$(2)C_{13}H_9-CO-CH=C(OH)-CH_3 \quad (III)$$

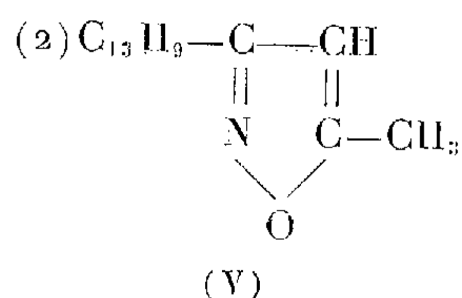
Vue l'étroite analogie de comportement chimique que présentent la fluoroyl-(2) acétone et son isologue la benzoylacétone, les structures (IV), (VI) et (VIII), dérivées de la forme énolique (II), paraissaient *a priori* plus

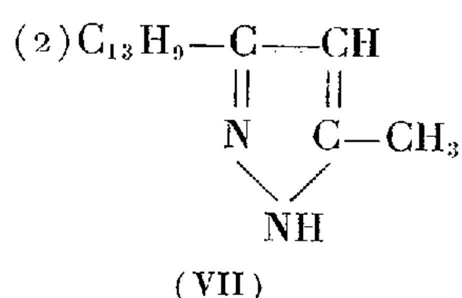
probables que les structures (V), (VII) et (IX), correspondant à l'énol (III) :

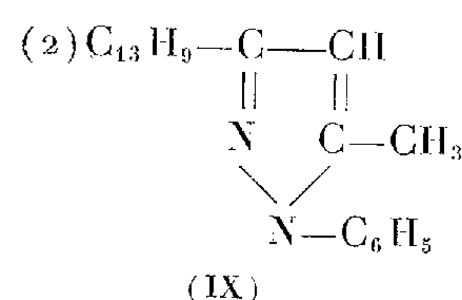




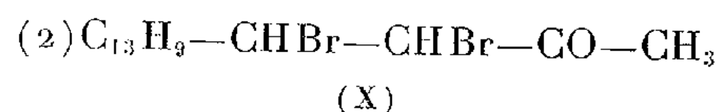


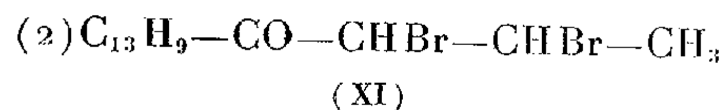






Afin d'apporter une preuve expérimentale à cette hypothèse, je me suis proposé d'effectuer la synthèse des dérivés hétérocycliques mentionnés par une méthode non ambiguë en faisant réagir les bases azotées sur les deux cétones dibromées (X) et (XI) :





comportant le même squelette carboné que la fluoroyl-(2) acétone. Dans ces conditions la cétone (X) devait donner les dérivés (IV), (VI) et (VIII), et son isomère, les composés (V), (VII) et (IX).

Au cours de cette étude je me suis heurté à des difficultés expérimentales liées à l'instabilité des cétones halogénées en milieu alcoolique alcalin dans lequel on effectue les condensations. Aussi n'ai-je pu réaliser qu'une partie des six synthèses que je m'étais proposées, à savoir celles des isoxazoles (IV) et (V) ainsi que du pyrazole (VII).

L'isoxazole obtenu à partir du dérivé dibromé (X) s'est révélé identique à l'isoxazole précédemment décrit (*loc. cit.*) qui constitue le produit principal de la condensation de l'hydroxylamine avec la fluoroyl-(2) acétone. Par conséquent, la structure (IV) du méthyl-3 [fluoryl-(2)]-5 isoxazole qui avait été assignée à cette substance se trouve confirmée. Notons que, d'après les nouveaux essais, l'action de l'hydroxylamine sur la β-dicétone donne en fait naissance aux deux isoxazoles théoriquement possibles mais l'isomère (V) se fait en très faible quantité.

Des deux pyrazoles prévus par la théorie, un seul a pu être isolé ; les produits résultant de l'action de l'hydrazine sur la cétone dibromée (XI) ou sur la β-dicétone sont les mêmes. Toutefois il ne semble pas qu'il y ait lieu d'en tirer des conséquences sur la forme énolique auquel ce produit correspond et de lui attribuer la structure (VII) de préférence à la structure (VI). En effet, les pyrazoles non substitués en 5 présentent parfois un phénomène d'oscillation

des liaisons en vertu duquel les schémas (VI) et (VII) ne représentent que les deux états limites relatifs à un corps unique.

Les condensations des dibromocétones (X) et (XI) avec la phénylhydrazine ne m'ont pas permis d'obtenir les phénylpyrazoles attendus (VIII) et (IX). La synthèse du pyrazole (VI) à partir de (X) a également échoué. Dans ces cas la débromuration entre les deux atomes de carbone est beaucoup plus rapide que les réactions conduisant aux produits hétérocycliques.

Les cétones α.β-dibromées (X) et (XI) ont été préparées respectivement à partir de la fluoral-(2) acétone (XII) et du crotonyl-2 fluorène (XIII),



$(2)C_{13}H_9-CH{=}CH-CO-CH_3$ (XII) $(2)C_{13}H_9-CO-CH{=}CH-CH_3$, (XIII)

par bromuration en milieu éthéré ou dans le sulfure de carbone. La fluoral-(2) acétone a été synthétisée par condensation du formyl-(2) fluorène avec l'acétone tandis que le crotonyl-2 fluorène a été obtenu par action du chlorure de crotonyle sur le fluorène. La structure des produits étudiés a été déterminée par l'analyse élémentaire et par la mesure des spectres d'absorption.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *γ-oxo-α-[fluoryl-(2)]-α-butylène* [fluoral-(2) acétone], $C_{17}H_{14}O$, (XII). — Dans un mélange de formyl-2 fluorène (25 g), d'acétone (75 g) et d'eau (10 ml) on ajoute de la soude à 10 % (3,3 ml). On agite pendant 2 h 1/2, neutralise et extrait les produits de condensation au moyen du chloroforme. La fluoral-(2) acétone se dépose dans l'alcool en cristaux nacrés F 148°. Calculé % C 87,18; H 5,97; trouvé %, C 87,12; H 6,08. Une très faible partie insoluble dans l'alcool est constituée par la *di [fluoral-(2)] acétone*, $C_{31}H_{22}O$. Cristaux jaunes (xylène), F 269°. Calculé %, C 90,73; H 5,37; trouvé %, C 90,27; H 5,46. La fraction $É_{17}$ 165-195° de la distillation des résidus huileux fournit encore une quantité appréciable de cétone F 148°. Rdt 15 g.

γ-oxo-α-[fluoryl-(2)] α.β-dibromo-butane, $C_{17}H_{14}OBr_2$, (X). — Une suspension de fluoral-(2) acétone (6,6 g) dans l'éther anhydre (60 ml), agitée mécaniquement et refroidie à 0°, est additionnée, goutte à goutte, d'une solution éthérée glacée de brome (4,5 g dans 40 ml). Le dérivé bromé est essoré aussitôt, lavé à l'éther de pétrole et recristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne. Cristaux blancs, fondant vers 155° avec décomposition. Calculé %, C 51,77; H 3,55; Br 40,61; trouvé %, C 51,74; H 3,90; Br 40,81. Rdt 9,6 g. Ce dibromure est peu stable. Il réagit avec l'alcool bouillant en donnant naissance à *γ-oxo-α[fluoryl-(2)]-α(β)-éthoxy-β(α)-bromo-butane*, $C_{19}H_{19}O_2Br$, F 121° dans lequel l'un des deux atomes de brome (vraisemblablement en α) est remplacé par un groupement éthoxy. Calculé %, C 63,51; H 5,29; Br 22,28; trouvé %, C 63,51; H 5,62; Br 22,46.

Méthyl-3 [fluoryl-(2)]-5 isoxazole, $C_{17}H_{13}ON$, (IV). — A un mélange de dérivé dibromé précédent (2,4 g) et de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,8 g) dans l'alcool (30 ml) on ajoute une solution aqueuse à 50 % de potasse (4 ml).

On chauffe 30 mn à reflux et précipite par un excès d'eau. La cristallisation fractionnée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole donne avec un faible rendement des cristaux jaune pâle F 196°. Calculé %, C 82,59; H 5,26; N 5,67; trouvé %, C 82,31; H 5,60; N 5,42. Le point de fusion mélangé et le spectre d'absorption montrent que cet isoxazole est identique à celui (*loc. cit*) qui constitue le produit principal de l'action de l'hydroxylamine sur la β-dicétone.

α-oxo-α-[fluoryl-(2)]-β-butylène (crotonyl-2 fluorène), $C_{17}H_{14}O$, (XIII). — Un mélange de fluorène (53,6 g) et de chlorure de crotonyle (34 g) au sein du sulfure de carbone est additionné, petit à petit, de chlorure d'aluminium (41,9 g). On le chauffe ensuite à reflux jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Après le traitement habituel, on distille sous pression réduite. La cétone bout à 248° sous 15 mm. Cristaux crème (alcool), F 98°. Calculé %, C 87,18; H 5,97; trouvé %, C 87,31; H 5,90. Rdt 28 g. On récupère 19 g de fluorène.

α-oxo-α-[fluoryl-(2)] β.γ-dibromo-butane, $C_{17}H_{14}OBr_2$, (XI). — Ce dibromure a été préparé par action du brome (5,5 g) sur le crotonyl-2 fluorène à 0° au sein du sulfure de carbone. Cristaux blancs (alcool), F 189°. Calculé %, C 51,77; H 3,55; Br 40,61; trouvé %, C 52,33; H 3,61; Br 40,13. Rdt 6 g.

Méthyl-5[fluoryl-(2)]-3-isoxazole, $C_{17}H_{13}ON$, (V). — On opère comme dans le cas de l'isoxazole précédent. Aiguilles jaune pâle (alcool), F 185°. Calculé %, C 82,59; H 5,26; N 5,67; trouvé %, C 81,99; H 5,49; N 5,77.

Méthyl-1 [fluoryl-(2)]-3 pyrazole, $C_{17}H_{14}N_2$, (VI ↔ VII). — On dissout 2 g de cétone dibromée et 1,7 g d'hydrate d'hydrazine à 98 % dans de l'alcool et ajoute à la solution bouillante, peu à peu, 1,7 ml de potasse à 50 %. On maintient à ébullition pendant 45 mn. Cristaux jaunes (alcool), F 224°. Le produit est identique à celui qui résulte de l'action de l'hydrazine (ou de la semicarbazide) sur la fluoroyl-(2) acétone (*loc. cit.*).

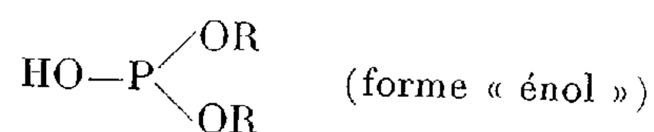
(1) M. MARTYNOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1057.

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Sorbonne.*)

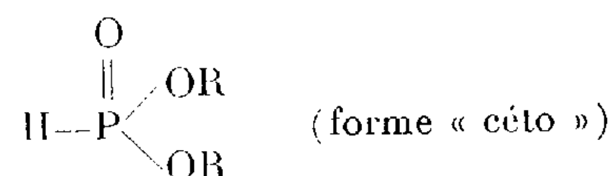
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les phosphites dialcoyliques*. Note de MM. **GEORGES QUESNEL** et **GÉRARD MAVEL**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le calcul de la réfraction moléculaire des phosphites dialcoyliques liquides à la température ordinaire, nous a permis de déterminer le pourcentage des deux formes phosphite et phosphonate en équilibre.

Les réactions chimiques des phosphites dialcoyliques montre que ceux-ci réagissent, soit sous la forme phosphite :



soit sous la forme phosphonate :



(forme « céto »)

Les valeurs des réfractions des liaisons P—O et P=O ayant été déterminées récemment par R. G. Gillis, J. F. Horwood et G. L. White [1], nous devions pour calculer le pourcentage des formes « céto » et « énol », préciser la valeur de la réfraction de la liaison P—H et ensuite comparer les valeurs expérimentales des réfractions moléculaires avec les valeurs calculées pour chacune des deux formes. Dans nos calculs nous avons employé les valeurs des réfractions de liaisons suivantes :

C—H = 1,676 [2], C—C = 1,296 [2], C=O = 1,46 [2], P—O = 3,18 [1],
P=O = — 1,22 [1], O—H = 1,73 [3], C=C = 4,16 [3].

1. *Calcul de la réfraction de liaison* P—H. — Dans les phosphines primaires et secondaires la liaison P—H ne pouvant faire l'objet d'une isomérie nous avons, avec les données expérimentales connues, calculé la valeur de la réfraction de liaison. Ces données quoique trop peu nombreuses, sont concordantes et en prenant la valeur moyenne nous ne pensons pas être loin de la valeur réelle.

Nos résultats sont consignés dans le tableau I :

TABLEAU I.

Phosphine.	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R (mol).	R (P—H).
$H-P\langle^{CH_2-CH_2OH}_{CH_2-CH_2OH}$ [4]............	1,4895	1,035	34,02	4,44
$^{H}_{H}\rangle P-CH_2-CH_2OH$ [4]............	1,4950	1,004	22,66	3,94
$^{H}_{H}\rangle P-CH_2-CHOH-CH_3$ [4].......	1,4863	0,9764	27,07	3,82

Soit une valeur moyenne de 4,07 pour la réfraction de liaison P—H.

2. *Calcul du pourcentage céto-énolique dans les phosphites dialcoyliques.* — Le tableau II fournit avec les valeurs de l'indice de réfraction, de la densité, les résultats de nos calculs : la réfraction moléculaire expérimentale, les valeurs calculées de la réfraction moléculaire pour la forme énolique R_1 et pour la forme cétonique R_2, le pourcentage d'énol dans le produit pur, arrondi à une unité près.

Seul le phosphite di-2-éthylhexylique donne des résultats abhérents,

nous pensons que cela est dû à des données expérimentales erronées provenant du peu de stabilité de certains phosphites dialcoyliques.

TABLEAU II.

Phosphite.	n_D^{20}.	d_4^{20}.	R.	R_1.	R_2.	Énol (%).
Diméthylique (5)	1,4036	1,2004	22,34	24,25	22,19	7
Diéthylique (5)	1,4080	1,0742	31,69	33,55	31,49	10
Dipropylique (5)	1,4172	1,0184	41,03	42,84	40,78	12
Diisopropylique (5)	1,407	0,9981	41,65	42,84	40,78	42
Di-(*n*)-butylique (5)	1,4240	0,9888	50,10	52,14	50,08	1
Di-(*t*)-butylique (5)	1,4200	0,9759	50,28	52,14	50,08	10
Di-(*n*)-hexylique (5)	1,4325	0,9486	68,75	70,73	68,67	4
Di-(*n*)-heptylique (5)	1,4382	0,9363	77,95	80,03	77,97	0
Di-(*n*)-octylique (5)	1,4420	0,9286	87,24	89,33	87,27	0
Di-2-éthylhexylique (6)	1,4423	0,937	86,41	89,33	87,27	—
Di-2-octylique (5)	1,439	0,9133	88,07	89,33	87,27	4
Dinonylique (7)	1,4458	0,9212	96,82	98,62	96,56	13
Didécylique (7)	1,4502	0,9157	106,29	107,92	105,86	17
Di-1-phényléthylique (7)	1,5465	1,1333	81,09	82,27	80,21	43
Diallylique (8)	1,4430	1,079	39,79	41,70	39,64	7
Monoéthylique monoamylique (10)	1,4189	0,9935	45,71	47,70	45,44	13
Monoéthylique monohexylique (7)	1,4268	0,9883	50,38	52,14	50,08	15

Conclusion. — La réfraction moléculaire expérimentale permet une évaluation approchée de l'équilibre existant dans les phosphites dialcoyliques liquides à l'état pur.

(1) R. G. GILLIS, J. F. HORWOOD et G. L. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2999.
(2) VOGEL-CRESSWELL, JEFFERY et LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, (London), 1952, p. 514.
(3) VICKERY et DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 62.
(4) KNUNYANTS et STERLIN, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 56, 1947, p. 49.
(5) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus compounds*, J. W. S., 1950, p. 202-203.
(6) VICTOR, *Chemicals*, Brochure publicitaire.
(7) ARBUSOV, *Doklady. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 83, 1951, p. 79-80.
(8) Corps préparé par l'un d'entre nous.
(9) DASU RAMASWAMI et ERNST R. KIRCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1763.
(10) G. M. KOSOLAPOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4989.

(*Laboratoire de l'École Normale*, 24, *rue Lhomond*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Thioéthers anthraquinoniques α et leurs dérivés d'oxydation.* Note (*) de M. **ROBERT PANICO**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les thioéthers anthraquinoniques α s'obtiennent à partir des anthraquinones α chlorées correspondantes par action des mercaptans. Ces derniers résultent de la scission alcaline des sels de S-alcoyl-*iso*-thiuronium. Les sulfoxydes et les sulfones anthraquinoniques correspondants ont été préparés.

Au cours de recherches précédentes [1], nous avions préparé divers thioéthers anthraquinoniques α, I. Les méthodes d'obtention de ces corps déjà décrites se ramenaient à l'alcoylation du thiol correspondant. Celui-ci dérivait de l'amino-1 anthraquinone par diazotation et remplacement du reste diazoïque par -SCN, puis scission alcaline [2], ou bien de la chloro-1 anthraquinone, par action de Na_2S_2 puis réduction du disulfure formé [3]. Ces méthodes étaient laborieures; de plus, le disulfure et le thiol intermédiaires, peu solubles, étaient difficiles à purifier.

La mobilité des atomes de chlore en position α sur l'anthraquinone, mise à profit dans la réaction précédente [3] nous avait déjà permis d'obtenir la phénylthio-1 anthraquinone, I($R = C_6H_5$), et la diphénylthio-1.4 anthraquinone, III($R = C_6H_5$) à partir des anthraquinones chlorées correspondantes par action du thiophénol en milieu alcalin [1]. Cette réaction devait pouvoir s'étendre au cas des mercaptans aliphatiques et alicycliques : c'est ce que l'expérience a confirmé. De plus, en raison des désagréments que présente la manipulation de ces substances, nous avons préféré les préparer dans le milieu réactionnel. Nous avons utilisé un mode de formation des mercaptans mentionné par divers auteurs, savoir : l'hydrolyse alcaline des sels de S-alcoyl-*iso*-thiuronium (résultant de la fixation d'un halogénure d'alcoyle sur la thio-urée) en mercaptides alcalins [4], [5]. Nous avons represparé de cette manière les thioéthers I méthylique, éthylique et benzylique, et obtenu de plus la cyclohexylthio-1 anthraquinone : $C_{20}H_{18}O_2S$, I ($R = C_6H_{11}$), composé orangé, F_{inst} 125-126°. La même réaction appliquée à la chloro-1 méthoxy-4 anthraquinone a conduit au dérivé II décrit par Fries et Schürmann [5].

A partir de la dichloro-1.4 anthraquinone, nous avons préparé de même les dithioéthers anthraquinoniques III. Ceux-ci avaient été obtenus par Gattermann [2] à partir de l'amino-1 anthraquinone par nitration, diazotation, remplacement des restes diazoïque et nitré par -SCN et scission alcaline suivie d'alcoylation. Nous avions repris, au cours d'un précédent travail [6], cette série de réactions dans le cas du dérivé méthylé et nous avions obtenu un produit fondant à 293-294° au lieu de 127°, la température donnée par Gattermann [2].

Cette dissemblance était curieuse, et la formation de ce même dithioéther à partir de la dichloro-1.4 anthraquinone (identité confirmée par l'épreuve du mélange avec un échantillon préparé suivant la technique de Gattermann) apporte, s'il en était besoin, une preuve supplémentaire de la constitution de cette substance. La même méthode a été appliquée au cas des dithioéthers III éthylique, $R = C_2H_5$, $C_{18}H_{16}O_2S_2$, cristaux rouge foncé, F_{inst} 218-219°, F 177° [2] et benzylique, $R = CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_2S_2$, cristaux rouge vif, F_{inst} 278-279°, F 230° [2]. L'écart avec les données de Gattermann [2] est ici moins important que dans le cas du dithioéther méthylique.

Ce mode de préparation des thioéthers anthraquinoniques α à partir des

anthraquinones α chlorées donne de bons rendements (toujours supérieurs à 70 %) lorsque R est un reste aliphatique ou alicyclique. Par contre, pour les restes aromatiques, la variante des sels de thiuronium ne présente pas d'intérêt, ces composés s'obtenant à partir des thiophénols et non par action des halogénures d'aryle sur la thio-urée : elle ne permet donc pas d'éviter la manipulation séparée du thiophénol.

Par oxydation des thioéthers anthraquinoniques I au moyen de H_2O_2 en milieu acétique, nous avons obtenu les sulfones correspondantes, IV :

méthanesulfonyl-1 anthraquinone, $R = CH_3$, $C_{15}H_{10}O_4S$, F_{inst} 259-260°, F 254° (2) ;
éthanesulfonyl-1 anthraquinone, $R=C_2H_5$;
α-toluènesulfonyl-1 anthraquinone, $R=CH_2C_6H_5$; ces trois composés avaient été obtenus par Gattermann (2) par oxydation chromique des thioéthers ;
cyclohexanesulfonyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_{11}$, $C_{20}H_{18}O_4S$, cristaux jaune pâle, F_{inst} 223-224° ;
benzènesulfonyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_5$, $C_{20}H_{12}O_4S$, cristaux jaune vif, F_{inst} 241-242° ;
méthanesulfonyl-1 méthoxy-4 anthraquinone, V, $C_{16}H_{12}O_5S$, cristaux jaunes, F_{inst} 225-226°, obtenue à partir du thioéther II.

L'oxydation des dithioéthers III dans les mêmes conditions conduit aux disulfones VI :

diméthanesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=CH_3$, $C_{16}H_{12}O_6S_2$ F_{inst} 291-292°, F 280° (2) ;
diéthanesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=C_2H_5$;
di-α-toluènesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_6S_2$, F_{inst} 266-267°, F 263° (2) ;
ces trois disulfones avaient été décrites par Gattermann (2) ; l'accord avec les constantes physiques indiquées par cet auteur est assez satisfaisant ;
dibenzènesulfonyl-1.4 anthraquinone, $R=C_6H_5$, $C_{26}H_{16}O_6S_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 282-283°.

L'oxydation nitrique des thioéthers I, outre une importante résinification, fournit les sulfoxydes correspondants, VII :

en plus de la méthanesulfinyl-1 anthraquinone ($R=CH_3$) (7) et de l'éthanesulfinyl-1 anthraquinone ($R=C_2H_5$) (3) déjà décrites, nous avons préparé :
α-toluènesulfinyl-1 anthraquinone, $R=CH_2C_6H_5$, $C_{21}H_{14}O_3S$ cristaux jaunes, F_{inst} 235-237° (déc.) ;
cyclohexanesulfinyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_{11}$, $C_{20}H_{18}O_3S$, cristaux jaune orangé, F_{inst} 221-223° (déc.) ;
benzènesulfinyl-1 anthraquinone, $R=C_6H_5$, $C_{20}H_{12}O_3S$, cristaux jaunes, F_{inst} 236-237° ;
méthanesulfinyl-1 méthoxy-4 anthraquinone, VIII, $C_{16}H_{12}O_4S$, cristaux jaune d'or, F_{inst} 231-232°.

Dans le cas des dithioéthers III, l'oxydation nitrique donne également lieu à une importante résinification accompagnant la formation des disulfoxydes IX, et, parfois, des monosulfoxydes X :

méthanesulfinyl-1 méthylthio-4 anthraquinone, X, $R=CH_3$, $C_{16}H_{12}O_3S_2$, cristaux orangé vif, F_{inst} 255-257° ;

diméthanesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=CH_3, $C_{16}H_{12}O_4S_2$, cristaux jaune d'or, F_{inst} 288-289° (déc.);

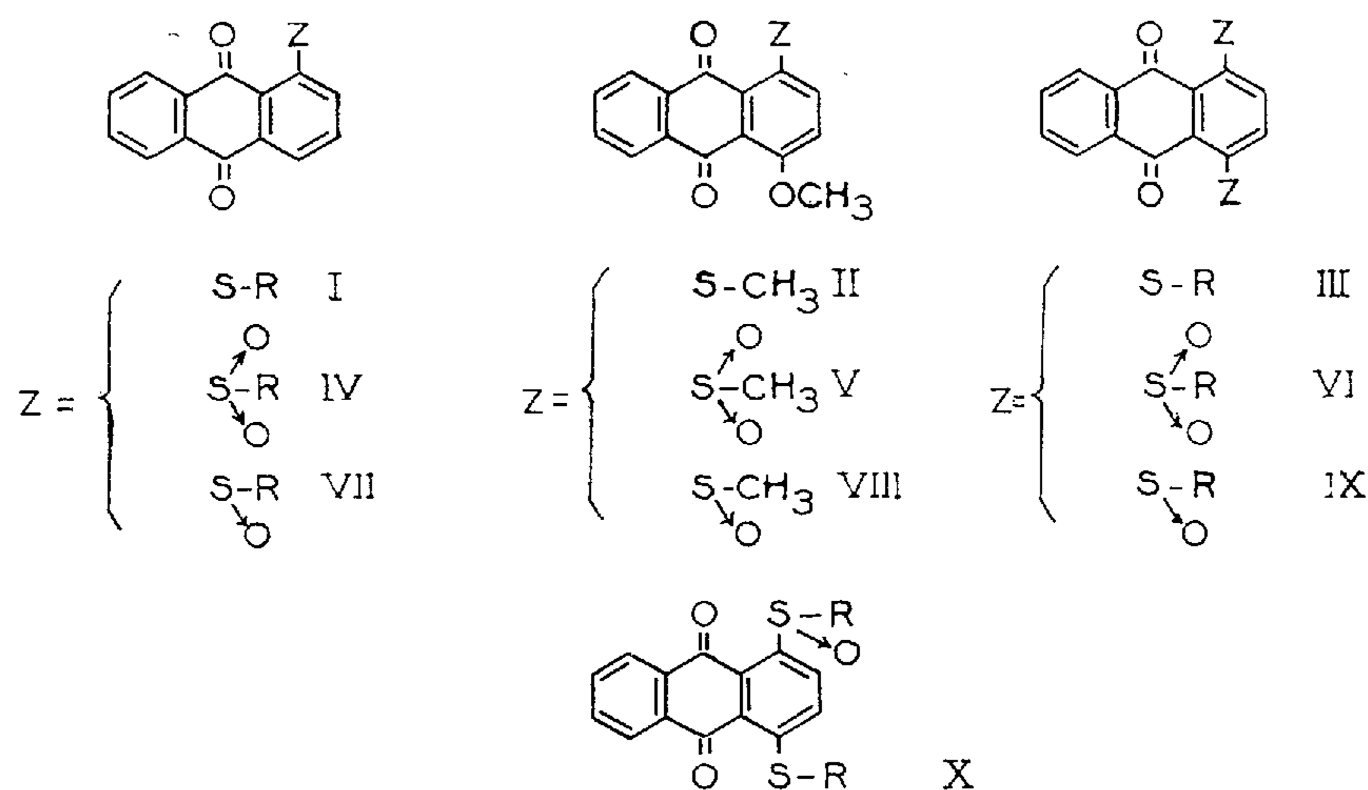
diéthanesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=C_2H_5, $C_{18}H_{16}O_4S_2$, cristaux jaune vif, F_{inst} 232-234° (déc.);

α-toluènesulfinyl-1 benzylthio-4 anthraquinone, X, R=$CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_3S_2$, cristaux orangé vif, F_{inst} 258-260° (déc.);

di-α-toluènesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=$CH_2C_6H_5$, $C_{28}H_{20}O_4S_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 250-253° (déc.);

benzènesulfinyl-1 phénylthio-4 anthraquinone, X, R=C_6H_5, $C_{26}H_{16}O_3S_2$, cristaux jaune orangé, F_{inst} 224-226° (déc.);

dibenzènesulfinyl-1.4 anthraquinone, IX, R=C_6H_5, $C_{26}H_{16}O_4S_2$, cristaux jaune clair, F_{inst} 323-324° (déc.).



(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) R. Panico, *a. Comptes rendus*, **233**, 1952, p. 659; *b. Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 709.

(2) L. Gattermann, *Ann. Chem.*, **393**, 1912, p. 132, 139, 166.

(3) K. Fries et G. Schürmann, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, **52**, 1919, p. 2181.

(4) R. L. Frank et P. V. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 2104.

(5) H. Schmitt et M. Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 616.

(6) R. Panico, réf. ([1b]), p. 727.

(7) K. Fries, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, **45**, 1912, p. 2971.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles*, 10, *rue Vauquelin*, *Paris* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'isophotooxyde de tétraphénylfulvène : produits de transformation et de scission.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Basselier**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Essais en vue de relier la structure de l'isooxyde à celle de quelque corps connu de la série cyclopentanique. Des tentatives de passages directs d'une série à l'autre n'ayant pas abouti au résultat voulu, on a réussi une jonction indirecte par un intermédiaire acyclique, la tétraphénylpentènedione. Descriptions de plusieurs corps cyclopentaniques, dont des isophotooxydes inaccessibles par isomérisation des photooxydes.

Le seul produit isolable résultant de la photooxydation du tétraphénylfulvène, I, n'a pas les caractères d'un photooxyde; des arguments ont été présentés ([1]), ([2]), en faveur de la constitution II, qui en fait un diépoxyde. Il m'a paru, cependant, nécessaire de confirmer cette structure par le passage régulier à une série connue.

a. Le plus séduisant était, sans conteste, de relier ce corps II, ou ses dérivés, aux photodérivés des cyclopentadiènes tétra- ou penta-phénylés qui ont fait l'objet au laboratoire d'études approfondies ([3]). En dépit de persévérants efforts, le passage direct de l'une à l'autre série n'a pu être effectué en aucun des deux sens inverses. Pour établir entre elles un lien continu il a fallu se résigner à passer par la série acyclique, c'est-à-dire à introduire la complication d'une ouverture du cycle pentagonal. Cette laborieuse voie détournée n'en a pas moins permis d'apporter, comme on va le voir, une confirmation tout à fait catégorique à la formule proposée, II, pour le corps photooxyfulvénique.

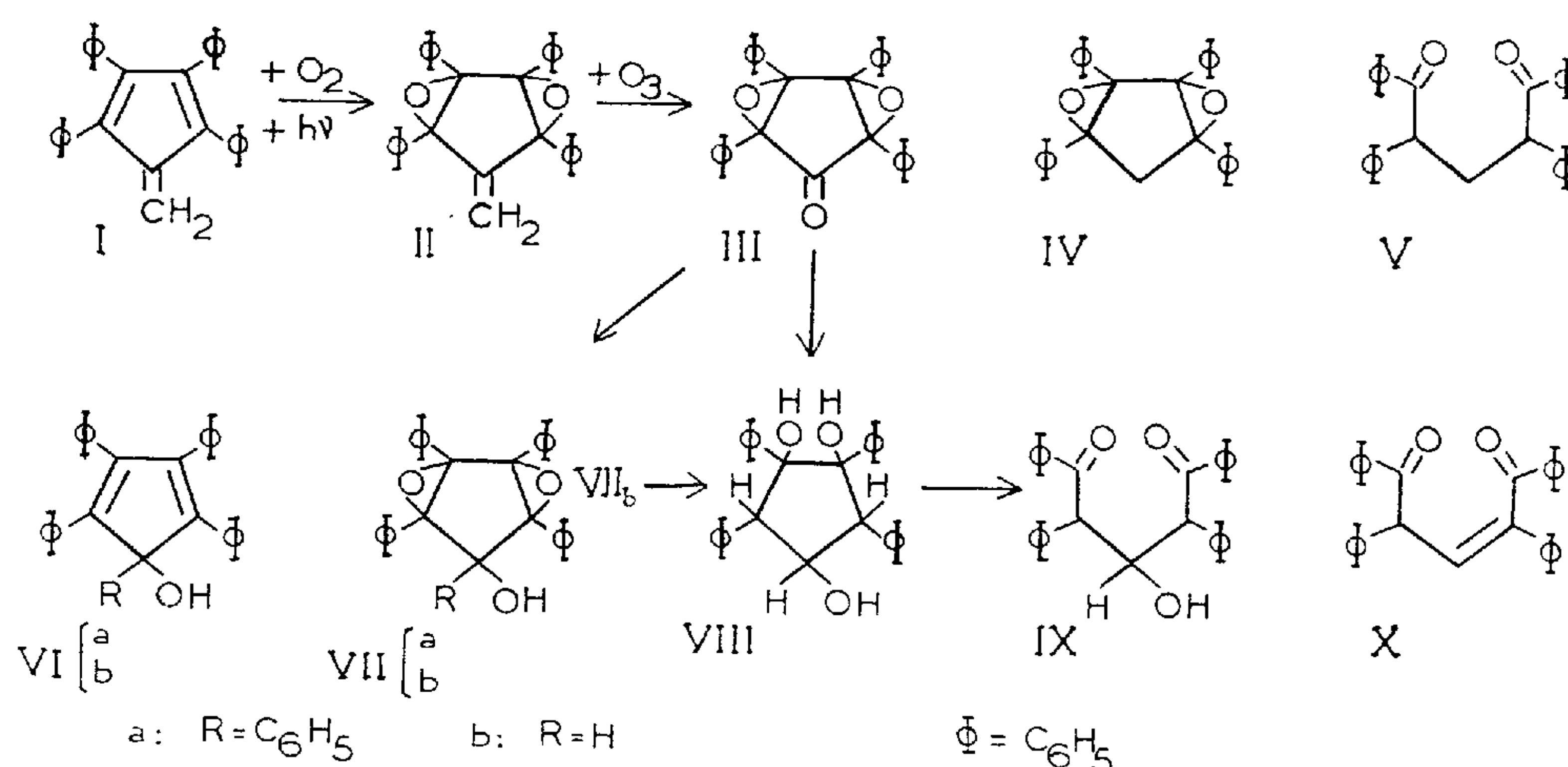
b. La scission oxydante à l'ozone était un moyen simple de passer à la série tétraphénylcyclopentanique par éjection du carbone méthylénique. Le produit résultant ([4]), III, $C_{29}H_{20}O_3$, F_{inst} 192°, a la constitution de l'isophotooxyde de la tétraphénylcyclopentadiénone (tétracyclone), de tous points comparable à l'isophotooxyde du tétraphénylcyclopentadiène, dont la formule, IV, vient d'être établie ([2]). Malheureusement, ce corps, III, ne peut pas être atteint à partir de la tétracyclone, pas plus que le photooxyde dont il devrait provenir et dont on ne connaît que les produits de scission ([5]), ([6]). Nos propres essais de photooxydation dans des conditions estimées favorables à l'isomérisation n'ont pas abouti. Et nous n'avons pas mieux réussi à obtenir le corps par époxydation à l'acide perphtalique. Ces premières tentatives de réaliser une liaison directe entre les deux séries ont ainsi abouti à des échecs.

Faute de ce résultat, un passage à la tétracyclone elle-même aurait satisfait à l'une des données du problème. Justement, les isophotooxydes cyclopentadiéniques connus abandonnent facilement leurs deux oxygènes par action du zinc et de l'acide acétique, en régénérant les deux doubles liaisons. Malheureusement, cette même réaction ne donne que des résines avec le dérivé de la tétracyclone. Quant aux réducteurs plus énergiques, hydrures complexes par exemple, ils attaquent la fonction cétone en premier lieu.

Ceci faisait naître, alors, l'espoir d'atteindre l'isophotooxyde tétraphénylcyclopentanique, IV, par réduction sélective intégrale du carbonyle. Les tentatives par la réaction de Huang-Minlon n'ayant pas eu d'heureux effets, on a insisté en essayant de procéder en deux temps.

Le premier temps, réduction par le borohydrure de potassium, conduit au diépoxyde, VII *b*, $C_{29}H_{22}O_3$, F_{inst} 219°, du tétraphényl-2.3.4.5 cyclo-

pentadiénol-1 ([7]), VI *b*, dont le photooxyde et, *a fortiori*, l'isooxyde ne sont pas décrits. En conséquence, à ce stade-là, il n'y avait pas à attendre de raccordement avec un terme connu. Mais le stade suivant s'est dérobé, lui aussi, quoique pour d'autres raisons. Comme il ne pouvait être question de réduire directement la fonction carbinolique secondaire, bien plus résistante que les fonctions époxydiques, on s'est efforcé, d'ailleurs vainement, de passer par l'ester chlorhydrique, la fragilité des ponts oxydiques perturbant l'action des agents chlorurants ordinaires. Un essai de réduction de l'ester méthanesulfonique du diépoxycarbinol VII *b*, $C_{30}H_{24}O_5S$, F_{inst} 263°, s'est montré infructeux.



Une dernière tentative est à mentionner pour mémoire. Le corps dont la photooxydation, en série cyclopentadiénique, a été la plus étudiée est le carbinol pentaphénylé, VI *a* ([3]). De ce fait, son groupe de dérivés aurait dû être un objectif de choix dans le présent travail, en raison de la facilité avec laquelle se forme, par grignardage, l'isophotooxyde VII *a*, $C_{35}H_{26}O_3$, F_{inst} 282°. C'est, malheureusement, le seul corps du groupe qui ait résisté obstinément aux efforts pour le produire par la photooxydation du carbinol VI *a*.

c. Après cette cascade d'insuccès il a paru superflu d'insister dans la même direction, d'autant que la méthode par dégradation plus poussée du corps fulvénique offrait des perspectives encourageantes par la netteté des réactions ([2]) transformant l'isophotooxyde, IV, de tétraphénylcyclopentadiène en didésylméthane V. Un processus parallèle devait conduire au didésylcarbinol, IX, et la jonction, souhaitée, entre les deux séries devait pouvoir se faire sur un terme commun, la tétraphényl-1.2.4.5 pentènedione-1.5, X, provenant, d'un côté, V, d'une déshydrogénation, et, de l'autre côté, IX, d'une déshydratation. C'est ce qui a pu, enfin, être réalisé.

L'aluminohydrure de lithium réduit simultanément les deux fonctions époxydiques et le carbonyle de la diépoxycétone III en un triol, VIII, $C_{29}H_{26}O_3$, incolore F_{inst} 162°, qu'on obtient aussi bien par l'action du même réactif sur l'intermédiaire décrit plus haut, l'isophotooxyde, VII *b*, de tétraphénylcyclopentadiénol. Par ouverture oxydante du cycle (acide periodique en acide acétique, ou tétracétate de plomb en benzène), se produisant entre les hydroxyles contigus, on passe au didésylcarbinol, IX, $C_{29}H_{24}O_3$, incolore, F_{inst} 134°. Des essais variés de déshydratation n'ont pas permis d'accéder directement à la pentènedione X, mais, comme nous étions en droit de l'espérer vu l'exceptionnelle stabilité des sels ferriques complexes des α ω-diarylpentènediones [8], la transformation a lieu par action de $FeCl_3$ et donne le chloroferrate correspondant, bien cristallisé, F_{inst} 256-257°.

Le même complexe se forme, sous l'influence du même réactif, à partir du didésylméthane, V, le chlorure ferrique déterminant, cette fois-ci, au lieu d'une déshydratation, une déshydrogénation, comme dans un grand nombre d'autres cas similaires [8].

A partir des complexes ferriques des deux origines, on ne libère qu'une seule et même tétraphénylpentènedione [9], X, $C_{29}H_{22}O_2$, F_{inst} 148°, qui établit ainsi une transition sans faille entre isophotooxydes des séries fulvénique et cyclopentadiénique.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2209.

(2) CH. DUFRAISSE, G. RIO et J.-J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1640.

(3) J. AUBRY, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

(4) Des actions inhibitrices ont été observées dans cette ozonolyse : elles sont en cours d'étude.

(5) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170.

(6) N. M. BIKALES et E. I. BECKER, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 1405.

(7) N. O. V. SONNTAG, S. LINDER, E. I. BECKER et P. E. SPOERRI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2283.

(8) *Cf.* W. DILTHEY et coll., divers Mémoires, spécialement pour la pentènedione isomérique : W. DILTHEY et T. BÖTTLER, *Ber.*, 52, 1919, p. 2040.

(9) Les dérivés de cette pentènedione, y compris les sels avec les acides, les sels avec les bases et le chloroferrate, sont en cours d'étude.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Calcul de l'ordre directionnel dans les polycristaux.* Note (*) de MM. **François Gallissot** et **Robert Vergne**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs étendent la théorie de L. Néel au cas d'un polycristal cubique macroscopiquement isotrope et calculent la surstructure d'orientation créée par déformation mécanique dans un polycristal cubique d'une solution solide binaire.

Pour essayer d'interpréter des résultats expérimentaux [1] nous avons été amenés à étendre le calcul de L. Néel [2] au cas d'un polycristal macroscopiquement isotrope constitué par de petites cristallites orientées au hasard.

Notations. — Soit $x^1 x^2 x^3$ un système d'axes rectangulaires liés au corps. Nous désignerons par $X^1 X^2 X^3$ les axes quaternaires d'une cristallite. L'orientation du système X^ρ est quelconque par rapport à celle du système x^i. On passe de l'un à l'autre par les relations

$$\| x^i \| = \| m^i_\rho \| . \| X^\rho \|,$$
$$\| X^\rho \| = \| M^\rho_i \| . \| x^i \|.$$

$\| m^i_\rho \|$; $\| M^\rho_i \|$, matrices orthogonales inverses :

$$m^i_\rho = M^\rho_i .$$

1. *Calcul de la surstructure d'orientation dans une cristallite.* — L. Néel [2] a montré que dans une solution solide binaire de constituants A et B, de concentration atomique C_B petite devant C_A, seules interviennent dans l'établissement de la surstructure les liaisons B-B [*cf.* § 10 du Mémoire [2]].

En désignant par (α^ρ) les cosinus directeurs d'une liaison B-B dans le système X^ρ la dilatation relative de cette liaison s'écrit

$$\frac{\delta r_\alpha}{r_0} = \sum_{\rho\sigma} \varepsilon_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\alpha^\sigma),$$

r_0 étant défini par l'équation (52) [§ 18 du Mémoire [2]].

Le tenseur de déformation $\varepsilon_{\rho\sigma}$ relatif à la cristallite considérée est parfaitement défini ; mais quelconque.

La variation d'énergie due à la dilatation δr_α de la liaison B-B est $Q\,\delta r_\alpha$; Q étant défini au paragraphe 18, équations (56) et (57) du Mémoire [2].

La probabilité d'observer cette liaison dans la position (α^ρ) à la température T_1 est proportionnelle à $\exp.\{Q\,\delta r_\alpha\}$. Cette probabilité s'écrit $\mathfrak{T} = 1 + (2 g_0 D_0 / k T_1)\,\delta r_\alpha$, en remarquant que $Q\,\delta r_\alpha$ est petit devant kT_1.

La probabilité $\mathfrak{T}$ définit la nouvelle répartition d'équilibre des liaisons B-B à la température T_1, qu'une trempe rapide permet de conserver à la température T_0. De la connaissance de $\mathfrak{T}$ on déduit l'anisotropie magnétique liée à la surstructure d'orientation créée par la déformation.

Soient (γ^ρ) les cosinus directeurs de l'aimantation spontanée à la température T_0, l'énergie magnétique d'une liaison d'orientation (α^ρ) est donnée par

$$w = l_0 \left\{ \sum_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\gamma^\rho)(\alpha^\sigma)(\gamma^\sigma) - \frac{1}{3} \right\} \mathfrak{T} \qquad \text{[cf. § 20 du Mémoire [2]].}$$

L'énergie moyenne w_m relative à une liaison pour toutes les orientations possibles de celle-ci s'obtient en prenant la valeur moyenne de w par rapport

aux (α^ρ). La symétrie cubique entraîne la nullité des termes impairs. La valeur moyenne de (α^ρ) étant $1/3$ quel que soit le réseau cubique considéré, ceci entraîne que le produit d'une constante par la valeur moyenne de

$$\left\{ \sum_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\gamma^\rho)(\alpha^\sigma)(\gamma^\sigma) - \frac{1}{3} \right\}$$

est nul. w a pour expression

$$w = \frac{2g_0 D_0 r_0 l_0}{k T_1} \left\{ \sum_{\rho\sigma} (\alpha^\rho)(\gamma^\rho)(\alpha^\sigma)(\gamma^\sigma) - \frac{1}{3} \right\} \sum_{\rho'\sigma'} \varepsilon_{\rho'\sigma'} (\alpha^{\rho'})(\alpha^{\sigma'}).$$

En posant

$$R_4 = \overline{(\alpha^\rho)^4}; \qquad R_{22} = \overline{(\alpha^\rho)^2(\alpha^\sigma)^2} \quad (\rho \neq \sigma); \qquad W_0 = \frac{2g_0 D_0 r_0 l_0}{k T_1}$$

et en négligeant un terme inépendant des (γ^ρ) qui ne nous intéresse pas ici w_m s'écrit

$$(1) \qquad w_m = W_0 \left\{ (R_4 - R_{22}) \sum_{\rho=1}^{3} \varepsilon_{\rho\rho} (\gamma^\rho)^2 + 2 R_{22} \sum_{\rho \neq \sigma} \varepsilon_{\rho\sigma} (\gamma^\rho)(\gamma^\sigma) \right\}.$$

2. *Passage des déformations aux contraintes dans les axes de la cristallite.* — En désignant par $\varepsilon_{\rho\sigma}$ le tenseur des déformations, $\tau^{\rho'\sigma'}$ celui des contraintes et $s_{\rho\sigma\rho'\sigma'}$ le tenseur des constantes élastiques nous avons la relation $\varepsilon_{\rho\sigma} = s_{\rho\sigma\rho'\sigma'} \tau^{\rho'\sigma'}$. Dans le système cubique

$$s_{\rho\rho\rho\rho} = s_{11}, \qquad s_{\rho\rho\sigma\sigma} = s_{12},$$

$$s_{\rho\sigma\rho\sigma} = s_{\sigma\rho\rho\sigma} = s_{\sigma\rho\sigma\rho} = s_{\rho\sigma\sigma\rho} = \frac{1}{2} s_{44} = s' = \frac{1}{2 c^{44}},$$

il reste seulement trois constantes élastiques : s_{11} ; s_{12} ; s'. Les composantes de $\varepsilon_{\rho\sigma}$ s'écrivent

$$\varepsilon_{\rho\sigma} = (s_{11} - s_{12}) \tau^{\rho\rho} + s_{12} \sigma, \qquad \varepsilon_{\rho\sigma} = s' (\tau^{\rho\sigma} + \tau^{\sigma\rho}),$$

σ étant la somme des contraintes principales.

w_m s'écrit alors en négligeant le terme indépendant des (γ^ρ)

$$(2) \qquad w_m = W_0 \left\{ (s_{11} - s_{12})(R_4 - R_{22}) \sum_{\rho} \tau^{\rho\rho} (\gamma^\rho)^2 + s' . 2 R_{22} \sum_{\rho \neq \sigma} \varepsilon_{\rho\sigma} (\gamma^\rho)(\gamma^\sigma) \right\}.$$

3. *Calcul de la contribution moyenne d'une liaison* B-B *à l'énergie de surstructure à l'échelle macroscopique.* — Écrivons les expressions (1) et (2) dans le système d'axe x^i lié à l'échantillon. Donnons à la cristallite toutes les orientations possibles par rapport à x^i, ces orientations étant réparties au hasard, et effectuons ensuite les moyennes sur ces orientations. Nous obtenons l'expression de l'énergie moyenne de surstructure d'une cristallite pour un tenseur quelconque des déformations ou des contraintes :

a. Partons de ([1])

$$\varepsilon_{\rho\sigma} = (m_\rho^i)(m_\sigma^j)\, e_{ij} = \sum_{ij} (\mathrm{M}_i^\rho)(\mathrm{M}_j^\sigma)\, e_{ij},$$
$$(\gamma^\rho) = (\mathrm{M}_{i'}^\rho)(\gamma'^{i'}).$$

e_{ij}, tenseur des déformations dans x^i;

$(\gamma'^{i'})$, cosinus directeurs de l'aimantation spontanée à la température T_0 dans x^i.

Posons

$$\mathrm{M}_1 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)^4}; \qquad \mathrm{M}_2 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)^2(\mathrm{M}_j^\rho)^2} \quad (i \neq j);$$
$$\mathrm{M}_3 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)^2(\mathrm{M}_j^\sigma)^2} \quad (\rho \neq \sigma,\ i \neq j); \qquad \mathrm{M}_4 = \overline{(\mathrm{M}_i^\rho)(\mathrm{M}_i^\sigma)(\mathrm{M}_j^\rho)(\mathrm{M}_j^\sigma)} \quad (\rho \neq \sigma,\ i \neq j).$$

On a tous calculs faits en négligeant les termes indépendants des (γ'^i) :

$$w'_m = \mathrm{W}_0 \Big\{ [3(\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22})(\mathrm{M}_1 - \mathrm{M}_2) + 12\,\mathrm{R}_{22}(\mathrm{M}_2 - \mathrm{M}_4)] \sum_i e_{ii}(\gamma'^i)^2$$
$$+ \Big[6[\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22}]\mathrm{M}_2 + 12\,\mathrm{R}_{22}(\mathrm{M}_3 + \mathrm{M}_4)\Big] \sum_{ij} e_{ij}(\gamma'^i)(\gamma'^j) \Big\}.$$

Soit en remarquant que

$$\mathrm{M}_1 = \frac{1}{5}; \qquad \mathrm{M}_2 = \frac{2}{15}; \qquad \mathrm{M}_3 = \frac{2}{15}; \qquad \mathrm{M}_4 = -\frac{1}{30}.$$

$$w'_m = \mathrm{W}_0 \left\{ \frac{2}{5}(\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22}) + \frac{6}{5}\mathrm{R}_{22} \right\} \sum_{ij} e_{ij}(\gamma'^i)(\gamma'^j). \tag{3}$$

b. Partons de (2)

$$\tau^{\rho\sigma} = (\mathrm{M}_i^\rho)(\mathrm{M}_j^\sigma)\, t^{ij},$$
$$(\gamma^\rho) = (\mathrm{M}_{i'}^\rho)(\gamma'^{i'}).$$

t^{ij}, tenseur des contraintes dans x^i.

Par un calcul analogue et avec les mêmes conventions on trouve :

$$w''_m = \mathrm{W}_0 \left\{ \frac{2}{5}(\mathrm{R}_4 - \mathrm{R}_{22})(s_{11} - s_{12}) + \frac{6}{5}\mathrm{R}_{22}s' \right\} \sum_{ij} t^{ij}(\gamma'^i)(\gamma'^j). \tag{4}$$

L'échantillon est macroscopiquement isotrope. Nous pouvons pour traduire ce fait faire deux hypothèses :

A. chaque parcelle de l'échantillon se déforme de la même façon;

B. est soumise aux mêmes contraintes.

Dans l'hypothèse A nous égalerons dans (3) e_{ij} au tenseur macroscopique des déformations, dans l'hypothèse B nous égalerons dans (4) t^{ij} au tenseur macroscopique des contraintes.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) R. Vergne, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 197.

([2]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225-239.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Existence de sols cryoturbés sur les plateaux jurassiques au Nord de Dijon.* Note (*) de M. **Raymond Ciry**, présentée par M. Charles Jacob.

A certaines époques du Quaternaire, la Bourgogne a connu des conditions climatiques qui ont permis la formation généralisée d'un sous-sol gelé (tjäle) et, par voie de conséquence, un beau développement des phénomènes de cryoturbation.

Entre Dijon et Châtillon, les plateaux calcaires jurassiques portent, en de nombreux points, des traces de l'action de ces phénomènes qui ont affecté indifféremment des horizons variés du Bajocien ou du Bathonien. Cette action s'est exercée au voisinage de la surface du sol, sur une épaisseur dépassant rarement 2 m. Elle a provoqué une dislocation des assises calcaires dont les fragments, généralement de taille notable (10 à 20 cm), ont été en outre plus ou moins déplacés et redressés.

Dans les diverses coupes, relevées à la faveur de carrières, la zone cryoturbée représentée par une blocaille plus ou moins bouleversée passe presque sans transition, à sa base, à la roche en place, compacte, exempte de dislocations et faisant l'objet des exploitations.

Au sommet, par contre, les horizons terminaux formant la surface du plateau peuvent être de nature différente suivant les points. Tantôt, reparaissent quelques bancs calcaires peu épais (0,50 à 1 m), encore fortement fissurés et tendant à se désagréger mais ayant conservé leur continuité et leur caractère stratifié. Tantôt, il s'agit d'un cailloutis calibré, assez grossier qui dérive d'un ancien toit calcaire du type précédent, réduit en fragments par la gélivation. Tantôt, enfin, se montre une couverture allogène formée de grèves (sables cryoclastiques) ou plus rarement de limons anciens.

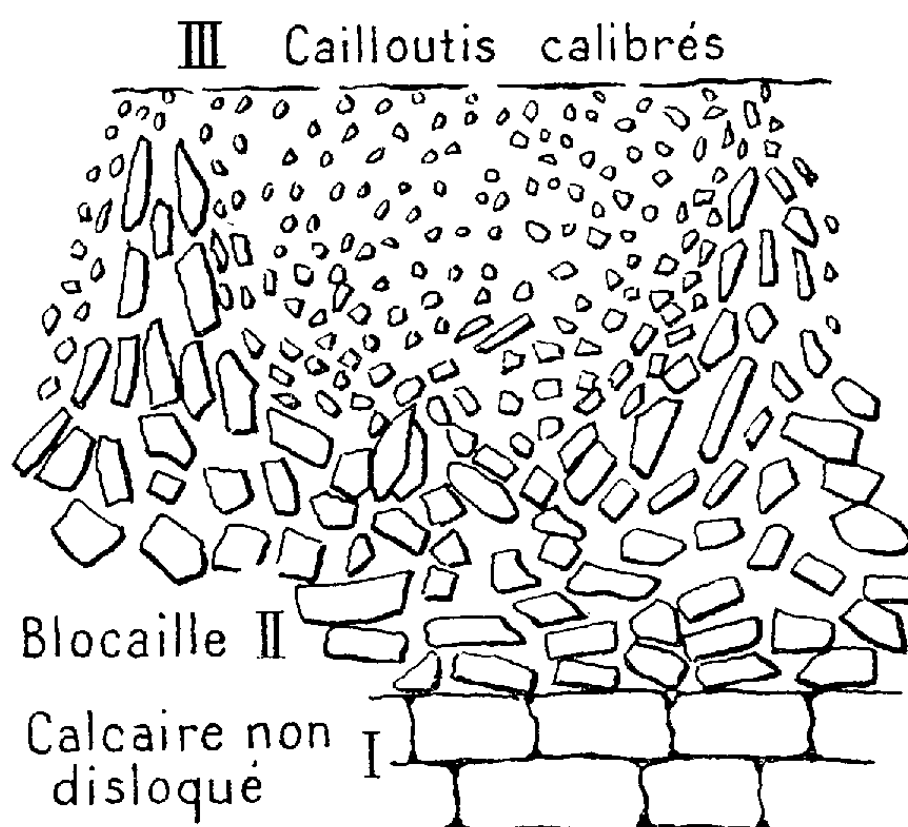
Les formes provoquées par la cryoturbation sont sensiblement différentes suivant la nature de ces horizons terminaux.

a. Lorsque la zone cryoturbée est recouverte en surface par un toit calcaire non perturbé, les dislocations qu'elle présente restent toujours d'un type assez fruste. Les éléments caillouteux s'y montrent manifestement déplacés, parfois dressés et à disposition générale confuse, mais aucun festonnement n'y apparaît sinon par places et toujours à l'état embryonnaire.

La fragmentation des assises calcaires de cette zone cryoturbée ne peut naturellement pas être la conséquence d'une gélivation superficielle. Elle résulte vraisemblablement des alternances de gel et dégel s'exerçant sur des roches imbibées d'eau par des circulations se faisant à faible profondeur au-dessous de la surface du sol, sans doute au niveau du tjäle imperméable.

Le dispositif avec toit calcaire conservé a été observé, par exemple, dans une carrière ouverte dans le Bajocien supérieur (pierre de Chanceaux), non loin de la source de la Seine.

b. Lorsque le sol cryoturbé comporte non plus un toit rigide mais une couverture meuble formée de cailloutis calibrés, le déplacement des matériaux a pu se faire plus facilement, avec plus d'ampleur, et un système de festons encore irrégulier mais parfaitement caractérisé apparaît.



Dans la réalisation de cette structure c'est la zone de blocaille qui semble représenter la partie la plus active. Ses éléments, pour la plupart dressés, constituent les branches montantes des festons qui s'élèvent avec un caractère nettement extrusif jusqu'à la surface du sol. Les cailloutis calibrés de l'horizon supérieur occupent passivement les espaces entre les branches montantes. Leur passivité toutefois n'est pas toujours totale. Aux abords des branches extrusées, leurs éléments ont tendance à épouser le mouvement général de remontée; dans leur masse même, les cailloutis calibrés peuvent aussi offrir des ébauches de festons secondaires.

Ce deuxième type de sol cryoturbé peut être observé au Sud du village Planay par exemple, dans le Bathonien.

Les deux dispositifs *a* et *b* peuvent coexister dans une même carrière, notamment dans celle de Planay déjà citée. Ils passent de l'un à l'autre, du premier au second, par fragmentation de la dalle calcaire terminale.

c. Le troisième type, à horizon supérieur formé de grèves, ne diffère du précédent *b* que par la granulométrie de ces horizons dont les éléments sont de très petit calibre et se réduisent souvent à des oolithes calcaires isolées.

Les dispositifs de cryoturbation sont, pour cette raison, tout à fait

comparables. Ils montrent cependant plus de régularité. Les branches montantes des festons apparaissent à des intervalles plus rapprochés et leur caractère extrusif est encore plus net.

L'aspect général n'est pas sans rappeler, dès lors, celui qu'offrent en coupe, les sols polygonaux ou les sols striés. Mais la comparaison ne peut être poussée plus loin, du moins si l'on s'en tient aux essais d'explications qu'ont donnés les auteurs pour la genèse de ces sols. En effet, il n'y a ici aucune relation génétique directe entre la couverture et les calcaires sous-jacents. La couverture constitue un horizon allogène, indépendant, dans lequel les éléments de la blocaille sous-jacente ont pénétré plus ou moins haut par extrusion. On peut observer ce dispositif dans diverses carrières exploitées au Sud d'Ampilly-le-Sec.

Au terme de cette brève analyse, quelques remarques sont à faire.

La cryoturbation a son siège dans la zone de blocaille et son origine réside dans un accroissement périodique du volume de cette zone sous l'effet de gels répétés d'une nappe phréatique circulant au niveau du tjäle imperméable. Le festonnage, qui n'apparaît et ne prend tout son développement que lorsque les couches superficielles sont meubles, est le résultat de l'extrusion des éléments de la blocaille à travers ces couches superficielles..

La disposition dressée des éléments des branches extrusées s'explique assez bien par les compressions latérales qu'ils ont subies lors de leur mise en place. Il n'est pas impossible, toutefois, que postérieurement à celle-ci des retouches aient eu lieu sous l'effet de poussées provoquées par le matériel remplissant les espaces compris entre les branches et soumis à l'action du gel. Les ébauches d'organisation signalées dans ce remplissage pourraient se rapporter à cette phase.

La mise en place des extrusions suppose que le matériel qu'elles ont traversé était relativement meuble et mobile. Comme le froid se propage de haut en bas, de la surface vers la profondeur, il a fallu que les couches superficielles soient pauvres en eau, c'est-à-dire, en d'autres termes, que la nappe phréatique soit réduite en épaisseur.

La dislocation et la fragmentation des assises calcaires sont le fait du gel, mais celui-ci s'est exercé dans des conditions différentes. Dans le cas des cailloutis calibrés, il s'agit d'une gélivation du type banal se produisant à l'air libre. La blocaille, à gros éléments, a pris au contraire naissance à une certaine profondeur, dans une zone imbibée d'eau par des circulations, mais il n'est pas exclu qu'elle soit le fait du gel de la nappe phréatique qui a produit la cryoturbation. Les deux phénomènes seraient alors pratiquement concomitants.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de Conodontes dans des calcaires paléozoïques du Morvan.* Note de M. **Jean Guffroy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la succession stratigraphique proposée par Albert Michel-Lévy pour les terrains primaires du Morvan ([1]), figurent des roches calcaires qui ont été attribuées à l'étage frasnien. Or, à l'exception du calcaire de Diou dans lequel cet auteur et ses devanciers avaient découvert des fossiles, parmi lesquels ils citent *Rhynchonella cuboïdes* et *Spirifer Verneuili* et que, pour cette raison, ils rapportèrent au Frasnien, tous les autres affleurements de calcaires considérés de cet âge n'ont pas encore été datés paléontologiquement, car les recherches de fossiles y sont demeurées vaines. Aussi, l'attribution au Frasnien de formations qui se présentent en petits affleurements dispersés et dont le contexte géologique immédiat échappe parfois à l'observation, repose-t-elle sur des considérations d'ordre stratigraphique ou sur des analogies d'aspect, telles que structure et couleur, que Albert Michel-Lévy observa (ou, dans certains cas, crut pouvoir observer) entre elles et la roche de Diou.

On pouvait donc se demander si tous ces calcaires appartenaient effectivement au Frasnien et même si quelques-uns d'entre eux au moins n'étaient pas d'un autre âge, par exemple carbonifère, puisque des calcaires viséens existent dans des séries analogues : Cussy-en-Morvan, Huis Prunelle, environs de Tarrare. Et il était nécessaire d'appliquer à cette recherche des procédés nouveaux d'investigation, notamment ceux de la micropaléontologie. En particulier, à propos des calcaires dont l'étude en lames minces ne donnait pas de résultat, mon attention a été attirée par la technique qui consiste à extraire de la roche qui les contient (par dissolution de celle-ci dans l'acide monochloracétique) les restes organiques insolubles, tels que les Conodontes. Les résultats stratigraphiques récemment obtenus par les géologues pétroliers grâce à l'étude de ces organismes m'ont incité à vérifier si une telle méthode de datation serait utilisable pour les calcaires morvandiaux. J'ai donc appliqué la technique à des échantillons prélevés aux affleurements encore accessibles parmi ceux reconnus par Albert Michel-Lévy, et son emploi vient effectivement d'aboutir à la découverte d'une riche faune de Conodontes dans quelques-uns des affleurements étudiés.

La liste des fossiles (déterminés par M[me] B. Serre, de l'Institut français du Pétrole), est la suivante :

1. Carrière de Fontête, Saône-et-Loire : *Acodina* sp., *A. zionensis* (Stauffer), *A. delata* St., *Falcodus variabilis* Sannemann, *Icriodus* sp., *I. nodosus* (Huddle), *I. cornutus* Sann., *Nothognathella brevidonta* Young-

quist, *N.* cf. *N. incurva* Branson et Mehl, *N.* aff. *N. abbreviata* Br. et M., *N* ? *abnornis* Br. et M., *Palmatolepis* sp. *A*, *P.* sp. *B*, *P. minuta* Br. et M., *P. tenuipunctata* Sann., *P.* cf. *P. subperlobata* Br. et M., *P. triangularis* Sann., *Palmatodella delicatula* Ulrich et Bassler, *Pelekysgnathus planus* Sann., *Polygnathus* sp. 1, *P.* sp. 2, *P. glabra* Ul. et B., *Prioniodina smithi* St., *Roundya aurita* Sann., *Scolopodus* sp., *Scutula bipennata* Sann., *S. venusta* Sann.

2. Carrière de Gilly, Saône-et-Loire (sur la rive droite de la Loire, face au village de Diou, dans un calcaire noir en petits bancs récemment mis à jour et qui paraît antérieur au calcaire gris en gros bancs décrit par Albert Michel-Lévy dans cette carrière) : *Icriodus cornutus* Sann., *Lonchodina valida* Sann., *Nothognathella* cf. *N. incurva* Br. et M., *N.* aff. *N. abbreviata* Br. et M., *Palmatolepis* sp. *A*, *P.* sp. *B*, *P. tenuipunctata* Sann., *P. minuta* Br. et M., *P. subperlobata* Br. et M., *Prioniodella* (?) *torta* Br. et M., *Tripodellus* sp.

3. Carrière de Diou, Allier : *Belodus triangularis* St., *Icriodus cornutus* Sann., *Palmatolepis minuta* Br. et M., *Prioniodina prona* (Huddle).

Quelques-unes des espèces citées ci-dessus ont été découvertes récemment dans le Dévonien supérieur de la Montagne Noire ([2]).

La plupart d'entre elles se rencontrent en Amérique du Nord, dans des couches du même âge ([3]), ([4]).

La comparaison de cet inventaire avec les espèces décrites en Allemagne, où la répartition verticale des Conodontes dévono-dinantiens est particulièrement bien connue ([5]), indique qu'à Fontête et à Gilly on a affaire à des niveaux calcaires d'âge frasnien supérieur-famennien inférieur. Par contre, à Diou, les indications chronologiques fournies par cette microfaune sont moins précises; elle permet cependant de conclure à l'âge dévonien supérieur de la formation. Il n'est d'ailleurs pas interdit de penser que les recherches que je poursuis dans cette localité permettront de découvrir, avec un nombre d'individus plus élevé, des espèces vraiment caractéristiques d'un niveau du Dévonien supérieur et qui confirmeront, le cas échéant, l'âge indiqué par la macrofaune découverte autrefois.

J'ai tenu cependant à signaler, dès à présent, ces premiers résultats, car ils illustrent déjà suffisamment l'aide que l'étude des Conodontes est susceptible d'apporter au stratigraphe et au cartographe privés des fossiles classiques, lorsqu'il s'agit pour eux de dater des calcaires, et spécialement ceux des séries dévoniennes et carbonifères.

([1]) *Thèses Sc.*, Paris, 1908.

([2]) M. Lys et B. Serre, *Revue Inst. fr. Pétrole*, 12, nos 7-8, 1957, p. 783-809.

([3]) E. B. Branson et M. G. Mehl, *Conodont studies*, no 3, *Univ. Missouri studies*, 8, no 3, Colombia, 1934.

(4) E. B. Branson, M. G. Mehl et E. R. Branson, *Conodont studies*, n° 4, *Univ. Missouri studies*, 8, n° 4, Colombia, 1934.

(5) D. Sannemann, *Senck. leth.*, Bd 36, n° 1-2, Francfort-sur-le Main, 1955, p. 123-155.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la terminaison nord-orientale du chaînon de Saint-Chinian (Hérault).* Note de M. **François Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De nouveaux levés confirment le caractère tangentiel de la tectonique dans le chaînon de Saint-Chinian, en particulier à son extrémité orientale. Existence d'un conglomérat rouge syntectonique, chevauché par le front ou le flanc des écailles.

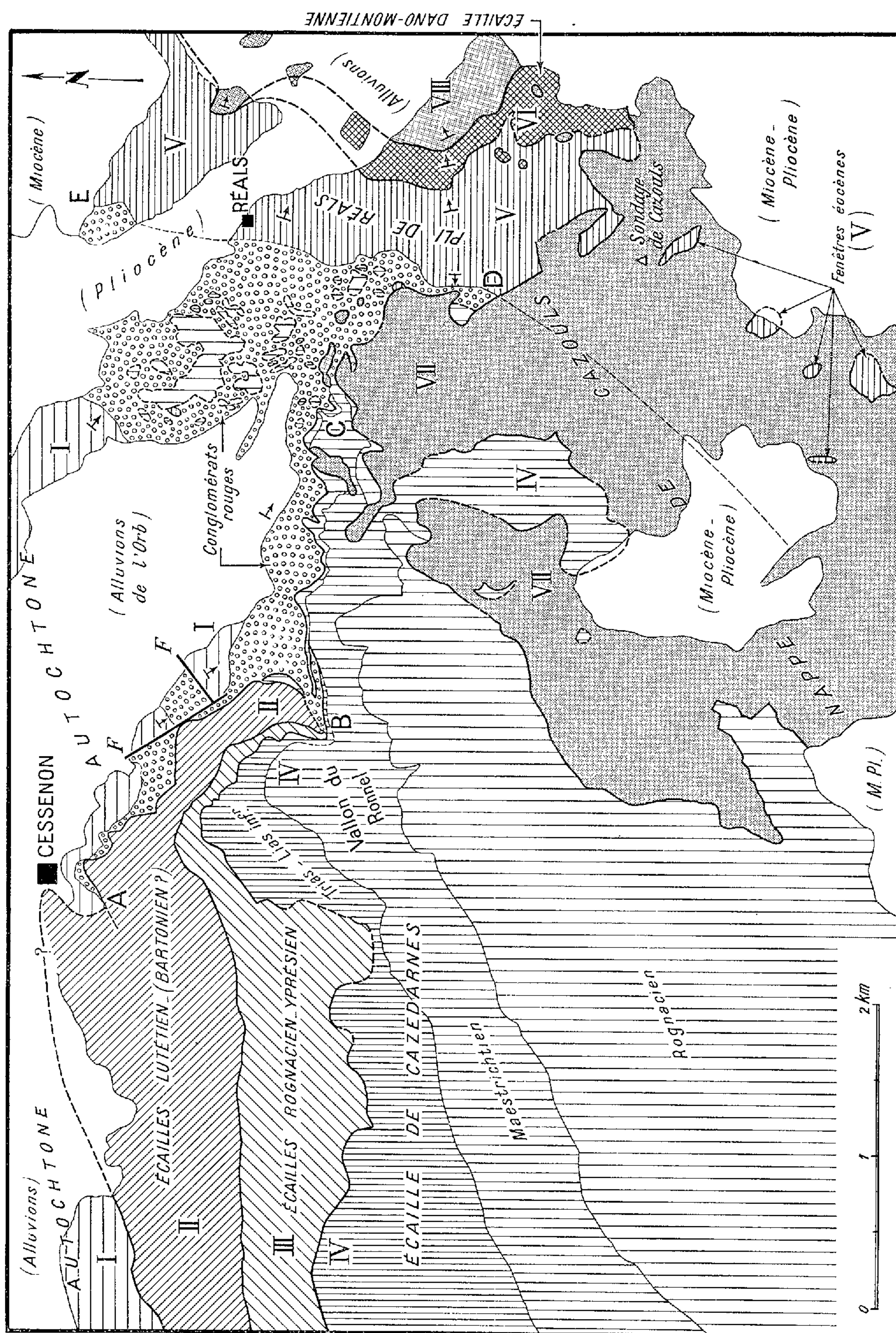
On sait quelles interprétations divergentes ont été données de la structure compliquée du chaînon de Saint-Chinian depuis la description que Ch. Depéret en a donnée en 1899 (1), et qui sert encore de base aux contours de l'actuelle feuille de Bédarieux (2e édition). Plusieurs plis anticlinaux se couchent et chevauchent localement sur la bordure nord.

Dès 1899, R. Nicklès (2) admet l'existence au Nord de Cazouls, dans la partie orientale du chaînon, d'une grande écaille subhorizontale, enracinée à l'Est dans le pli de Sévignac. L. Barrabé, en 1938 (3), admet que des mouvements tangentiels importants ont affecté tout le chaînon, en particulier à son extrémité sud-occidentale. En 1948, il confirme l'existence de l'écaille de Cazouls, fragment d'une structure tangentielle de grande envergure (4).

Cependant M. Castéras (5), parallèlement à l'équipe des géologues pétroliers de la S. N. P. L. M., reprend à son tour l'étude du chaînon. En certains points, il montre l'existence effective de chevauchements limités, tels que l'écaille de Cazedarnes au Sud de Cessenon; ailleurs, il réduit ou met en doute les chevauchements admis par R. Nicklès et par L. Barrabé, en particulier dans la région de Cazouls. Les levés détaillés de la S. N. P. L. M. (6) se sont inspirés de ce point de vue, plus « fixiste », et ont servi à implanter plusieurs sondages. Or ces derniers, et particulièrement le grand sondage de Cazouls (Thézanel), ont établi définitivement l'ampleur des mouvements tangentiels. Là, comme dans une grande partie du Languedoc méditerranéen (7), ces mouvements importants sont intervenus au Nummulitique.

Au printemps 1958, avec l'École de terrain du Laboratoire de Géologie appliquée de la Sorbonne, nous avons pu, grâce à la publication de la nouvelle base topographique de l'Institut Géographique National (stéréominutes), reprendre l'étude de surface de l'ensemble du chaînon. La structure, extrêmement compliquée, ne peut être déchiffrée qu'à l'échelle de l'extrême détail. A ce qu'il paraît, elle comporte à la fois des chevauchements de grand style et des accidents verticaux indiscutables, les uns antérieurs, les autres postérieurs aux transports tangentiels. C'est de la tectonique épidermique.

On ne parlera ici que de la *terminaison nord-orientale* du chaînon (région entre Cessenon et Murviel : *voir* schéma cartographique). Au Sud de Cessenon on observe *trois contacts anormaux tangentiels importants.* Tous


ÉCAILLE DANO-MONTIENNE
(Miocène)
(Pliocène)
(Alluvions)
RÉALS
PLI DE RÉALS
CESSENON
AUTOCHTONE
(Alluvions de l'Orb)
Conglomérats rouges
NAPPE DE CAZOULS
Sondage de Cazouls
(Miocène-Pliocène)
Fenêtres éocènes (V)
(M. Pl.)
ÉCAILLES LUTÉTIEN (BARTONIEN ?)
ÉCAILLES ROGNACIEN YPRÉSIEN
ÉCAILLE DE CAZEDARNES
Vallon du Rommel
Trias
Maestrichtien
Rognacien
0
1
2 km

trois cisaillent à leur base des replis, écaillés ou non. Le plus élevé délimite la base de l'écaille mésozoïque de Cazedarnes (IV) déjà bien étudiée par M. Castéras. Les trois contacts confluent dans le thalweg du Ronnel.

Le contact anormal inférieur A-B relayé vers l'Est par le contact unique B-C a une signification capitale : c'est le contact anormal frontal de l'allochtone [écailles de Saint-Chinian : (II) à (IV)] sur l'autochtone (I). Or, le chevauchement se fait sur une très curieuse *formation rouge* dont la signification a jusqu'ici été méconnue. Il s'agit d'une argilite rouge vif à bancs de cailloux surtout calcaires (Rognacien largement prépondérant; quelques éléments de calcaire à Alvéolines, de grès calcaire de type Réals, de dolomie liasique, etc.). Généralement peu roulés, les cailloux conservent parfois une morphologie de dissolution subaérienne caractéristique (lapiaz en miniature).

Cette formation à cailloux paraît être d'âge éocène supérieur : elle repose, en effet, en concordance sur les calcaires blancs sub-crayeux à *Bulimus cathalai* de Causses-et-Veyran. Peu puissante à Cessenon, elle plonge vers le Sud-Est et acquiert une grande puissance, en même temps que la taille maximum des blocs augmente considérablement : sur les deux rives du défilé de l'Orb en amont de Réals, on observe toutes les transitions entre les cailloux et galets, les blocs, enfin de véritables écailles de grès de Réals ou de calcaire rognacien. Ces dernières proviennent en partie de la dislocation de la corniche rognacienne inférieure formant la base de l'écaille de Cazedarnes (entre B et C). A l'échelle locale, il y a de même toutes les transitions entre les bancs de cailloux remaniés, les brèches de concassage mécanique et les blocs en voie de fissuration.

Interprétation. — La formation rouge de Cessenon-Réals n'est autre chose qu'un conglomérat de piedmont formé durant la mise en place des écailles de Saint-Chinian; non pas au *front*, mais au *flanc* de celles-ci. C'est un intéressant exemple de conglomérat syntectonique, finalement chevauché par le contact collectif de cisaillement basal de tout le paquet des écailles de Saint-Chinian.

Or vers l'Est, le conglomérat est en situation stratigraphique normale, « néo-autochtone », sur la charnière du grand pli couché de Réals (V), sous lequel le sondage de Cazouls, on le sait, a recoupé d'autres écailles. Le cailloutis repose *in situ* contre, et sur, les têtes de couches irrégulièrement érodées des calcaires et grès de Réals : il est ici, au moins localement, post-tectonique (contact D-E).

Quant à la nappe (ou écaille) de Cazouls-Sévignac (VII-VIII), dont l'allochtonie ne peut plus être mise en doute, elle chevauche indifféremment le tout; elle est une unité tangentielle plus interne : ici aussi nous donnons entièrement raison à M. L. Barrabé.

(1) C. Depéret, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), **27**, 1899, p. 686-709.
(2) R. Nicklès, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), **27**, 1899, p. 715-720.
(3) L. Barrabé, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), **8**, 1938, p. 493-503.
(4) L. Barrabé, *Légende de la Feuille Narbonne* (2e éd.), *Carte géol. de France au* 80 000e. 1948.
(5) M. Castéras, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, **80**, 1946, p. 119-144.
(6) *Voir* rapport du 31 décembre 1945 par L. Duplan. Une minute plus précise levée ultérieurement n'a pu être retrouvée.
(7) *Voir* Gottis, *Thèse*, Montpellier, 1958 (ronéotypée).

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur la teneur en radon des eaux froides de certaines régions de France.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault, René Coppens** et **Georges Jurain** présentée par M. Francis Perrin.

Mesure de la teneur en radon de 344 eaux froides de diverses régions de France par utilisation d'une camionnette-laboratoire. Poucentage très élevé des eaux dépassant la dose de tolérance généralement admise.

Au cours de ces derniers mois, le Centre de Recherches radiogéologiques de l'Université de Nancy, s'est attaché à résoudre le problème de la mesure des teneurs en radon des eaux naturelles.

La méthode utilisée est fondée sur la numération des rayons α émis par le radon et ses produits de filiation en utilisant la scintillation du sulfure de zinc activé à l'argent. Ce sulfure de zinc recouvre l'intérieur d'un ballon dont le fond, formant fenêtre, est couplé optiquement avec un détecteur à scintillation (photomultiplicateur et préamplificateur) associé à un circuit de comptage classique (échelle de 1 000) (1).

La mise au point et les premiers essais ont été effectués au laboratoire mais, en raison de la vie courte du radon, une mesure sur le terrain a été envisagée. Une camionnette (1 200 kg Citroën) a été équipée en laboratoire de mesure et utilisée avec succès dans diverses régions de France pendant l'été 1958. Les prélèvements ont été faits systématiquement sur tous les points d'eau rencontrés au hasard de la prospection et sur ceux indiqués par les habitants de toutes les fermes isolées et de tous les villages des régions étudiées. 344 analyses ont été ainsi effectuées. Elles portent toutes sur des eaux froides de consommation courante.

L'examen des nombres obtenus ainsi que la répartition dans l'espace des valeurs mesurées conduit aux constatations suivantes :

1° un nombre élevé des sources présente des fortes teneurs en radon ;

2° les sources à fortes teneurs sont fréquemment disposées suivant certains alignements.

L'interprétation géologique et géophysique des alignements ne pourra être donnée qu'après de nouvelles études sur la nature précise des roches et l'existence éventuelle de fractures ou autres accidents tectoniques; par contre, et nous plaçant au point de vue médical, il nous a paru intéressant de comparer dès maintenant les résultats aux doses de tolérance généralement acceptées. Celles-ci semblent éventuellement fixées ainsi qu'il suit ([2]) :

Concentration de radon en 10^{-10} C/l :

Dose continue	40
» accidentelle annuelle	400
» présentant un risque génétique	4

Les résultats obtenus sont les suivants :

Région I. — Région située à quelques kilomètres au sud d'une zone fortement uranifère mais ne comportant elle-même aucun gisement reconnu.

Sur 122 sources ou puits dont les eaux ont été prélevées et analysées, on compte, en appelant *d* la dose de tolérance dite continue ($40 . 10^{-10}$ C/l).

Teneur en radon.	Nombre d'analyses.	Pourcentage (%).
$\leq d$	41	33
$> d$	81	67
$> 2d$	61	50
$> 5d$	39	32
$> 10d$	22	18

Dans cette région, les 2/3 des sources et puits servant à l'alimentation humaine et animale ont des teneurs en radon dépassant la dose de tolérance et 1 source sur 6 a une teneur dépassant 10 fois cette dose. L'une d'elles atteint 30 fois la dose de tolérance.

Région II. — Région éloignée de tout gisement uranifère.

Sur 77 sources ou puits, on compte :

Teneur en radon.	Nombre d'analyses.	Pourcentage (%).
$\leq d$	18	24
$> d$	59	76
$> 2d$	44	57
$> 5d$	27	35
$> 10d$	7	9

Dans cette région les 3/4 des sources servant à l'alimentation humaine ou animale ont des teneurs en radon dépassant la dose de tolérance et 1 source sur 10 a une teneur dépassant 10 fois cette dose.

Région III. — Région montagneuse ne présentant pas de concentration uranifère exploitable.

Sur 66 sources on compte :

Teneur en radon.	Nombre d'analyses.	Pourcentage (%).
$\leq d$	47	70
$> d$	19	30
$> 5d$	9	13
$> 2d$	4	7

Dans cette région environ 1/3 des sources ont des teneurs en radon dépassant la dose de tolérance mais aucune n'atteint 10 fois cette dose. Il est à noter que cette région est essentiellement montagneuse. Les sources ruisselant rapidement perdent une grande partie de leur radon.

En conclusion et indépendamment de l'interprétation qui pourra être donnée ultérieurement sur le résultat de ces mesures considérées du point de vue géologique et géochimique, le problème se pose dès maintenant de savoir le sens qu'on doit attacher pratiquement à l'expression « dose de tolérance ». On ne doit en effet pas oublier que les eaux correspondantes ont été, de tout temps, consommées par les populations de ces régions.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) L'exposé des conditions opératoires fera l'objet d'une publication ultérieure de G. Jurain.

(2) J. COMBRISSON, *Recueil de données numériques et de définitions*, t. II, *Protection et dosimétrie*, Rapport C. E. A. n° 455, C. E. N. de Saclay, France.

(*Centre de Recherches Radiogéologiques, Nancy.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur une technique nouvelle de détermination directe du rH et sa signification sédimentologique.* Note (*) de M. **André Rivière**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le rH peut être déterminé par mesure directe de la différence de potentiel existant entre l'électrode de platine polie et l'électrode de verre utilisée pour le pH. Le rH prend toute sa signification du fait qu'il présente des valeurs voisines de 0 dans un milieu strictement anaérobie sous la pression atmosphérique.

Le potentiel de l'électrode de platine poli et celui de l'électrode d'hydrogène de pH, par rapport aux liquides dans lequel elles sont plongées peuvent être exprimés par les formules

$$E'_1 = -\frac{RT}{2F} L \frac{p'}{p^2}, \qquad E' = -\frac{RT}{2F} L \frac{P}{p^2},$$

p' représentant la pression de diffusion théorique de l'hydrogène moléculaire dans le liquide à son état normal; P, la pression de diffusion de l'hydrogène moléculaire dans le cas du liquide saturé d'hydrogène (électrode de pH), c'est-à-dire 1 atm; p, la pression osmotique des ions H.

Immergeons ces deux électrodes dans deux fractions du même liquide, placées dans deux vases isolés de l'atmosphère, reliés par un pont de conductibilité (KCl + agar-agar) permettant l'égalisation des potentiels des liquides, mais s'opposant à la diffusion de l'hydrogène de l'électrode de pH. Nous constituons ainsi une pile dont la f. é. m. sera (la pression restant égale à la pression atmosphérique) :

$$E_1 = E'_1 - E' = -\frac{RT}{2F}\left(L\frac{p'}{p^2} - L\frac{P}{p^2}\right) = -\frac{RT}{2F}L\frac{p'}{P}$$

et comme P est égal à 1, il vient :

$$E_1 = -\frac{RT}{2F}Lp' = \frac{RT}{2F}L\frac{1}{p'}$$

et, par suite,

$$L\frac{1}{p'} = E_1\frac{2F}{RT}, \qquad \text{d'où} \qquad rH = \log\frac{1}{p'} = \frac{2E_1F}{2,302RT}.$$

Le rH est donc proportionnel à la différence de potentiel existant dans ces conditions entre l'électrode de platine poli et l'électrode d'hydrogène. Il s'annule évidemment pour $p' = 1$, ce qui entraîne $E_1 = 0$. Il en résulte que, si la pression de diffusion de l'hydrogène moléculaire dans le milieu entourant l'électrode de platine poli est égale à l'unité, ce qu'on peut obtenir par barbotage d'hydrogène sous la pression atmosphérique, cette électrode a le même potentiel que l'électrode d'hydrogène et peut remplacer celle-ci (au moins théoriquement).

Le rH apparaît alors comme proportionnel à la différence de potentiel existant entre deux électrodes de platine poli plongées, l'une dans le milieu étudié, l'autre dans le même milieu *réduit* par barbotage d'hydrogène sous la pression atmosphérique (l'hydrogène apparaît, dans ces conditions, comme un puissant réducteur). Une expérience que je fis en 1942, au Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure, souligne toute la portée de ce fait : je pus, en effet, constater qu'*à l'obscurité, en milieu totalement confiné, sous la pression atmosphérique*, la fermentation anaérobie d'un milieu riche en matières végétales et en bactéries pouvait amener le rH précisément au voisinage de 0 (avec un pH voisin de 4). Le liquide restait *incolore*, mais était devenu *violemment réducteur*, absorbant très vite l'oxygène de l'air en noircissant et donnant un précipité humique abondant. Il était donc riche en préhumates réducteurs analogues à ceux qui ont été signalés par différents auteurs (1), (2).

Compte tenu de ce que le rH d'eaux pauvres en matières organiques oxygénées et aérées est généralement voisin de 30 à 31, les faits qui viennent d'être décrits montrent, qu'entre 0 et 32, les différentes valeurs du rH sont les grandeurs qui caractérisent le mieux et de la manière la

plus directement parlante à l'esprit, les conditions d'oxydoréduction des milieux naturels.

Les calculs exposés plus haut montrent qu'on pourrait obtenir directement le rH par mesure de la différence de potentiel existant, *dans les conditions précisées*, entre l'électrode de platine poli et l'électrode d'hydrogène de pH. J'ai pensé qu'il y aurait intérêt à remplacer celle-ci par l'électrode de verre d'usage courant et dont le potentiel varie linéairement en fonction de celui de l'électrode de pH. On évite ainsi toutes les complications et les dangers d'erreur par diffusion que comporterait l'utilisation de l'électrode d'hydrogène. A ma demande, M. l'Ingénieur René Ponselle a réalisé différents appareils fonctionnant sur ce principe et qui donnent, par lecture directe, le pH et le rH, toutes corrections faites automatiquement.

La définition même du rH met en évidence la possibilité de valeurs négatives pour des pressions de diffusion de l'hydrogène moléculaire supérieures à la pression atmosphérique.

L'expérience de 1942, donnant précisément un rH égal à 0 pour un milieu strictement anaérobie sous la pression atmosphérique, permet de supposer que des valeurs négatives, correspondant à des actions réductrices encore plus intenses, peuvent se rencontrer, soit à grande profondeur, soit dans les sédiments qui, par suite d'une rapide subsidence, ont été rapidement enfouis sous de très grandes épaisseurs de dépôts, sous la condition d'ailleurs que les milieux soient demeurés strictement anaérobies. La profondeur des milieux de sédimentation et la rapidité de la subsidence semblent donc être des facteurs très importants du mode d'évolution des sédiments organiques, conditionnant en particulier la nature des produits ultimes de ces actions. Il nous paraît intéressant de signaler que, dès 1943, Fred Vlès et Madeleine Jex avaient déjà montré ([3]) que le rH pouvait être obtenu directement par la mesure de la différence de potentiel existant entre l'électrode de platine poli et l'électrode d'antimoine. Le rapide abandon de celle-ci a probablement détourné l'attention d'une découverte dont l'interprétation complète aurait pu mener aux résultats que nous avons dégagés, depuis longtemps déjà, des formules théoriques, mais qu'il nous a apparu inopportun de publier avant que les méthodes qui en dérivent ne soient devenues applicables dans le travail de routine courante.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) Th. Schauer, *Sprechsaal*, 5, 1938.

([2]) St. Hénin et R. Decrémieux, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 250.

([3]) F. Vlès et M. Jex, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 601.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Éricacées. Développement de l'embryon chez le* Gaultheria Shallon *Pursh*. Note (*) de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *Gaultheria Shallon*, Éricacée de la tribu des Andromédées, se développe suivant le même type que ceux du *Rhododendron ferrugineum*, du *Vaccinium Myrtillus* et du *Pyrola rotundifolia*. La famille des Éricacées, qui comprend des tribus si différentes, semble donc présenter une grande homogénéité au point de vue embryogénique.

La délimitation des espèces appartenant à la famille des Éricacées et leur mode de groupement en sous-familles ou en tribus diffèrent suivant les auteurs. Les recherches embryogéniques, mettant en évidence les affinités profondes entre les espèces, doivent nous apporter des renseignements précis sur la valeur de ces différentes classifications. Nous prendrons comme base d'étude la classification de Bentham et Hooker ([1]) modifiée (Peltrisot) ([2]). Le type embryonomique a déjà été déterminé avec précision pour des espèces appartenant à trois tribus différentes : le *Pyrola rotundifolia* L. (Pyrolées) ([3]), le *Rhododendron ferrugineum* L. (Rhododendrées) ([4]) et le *Vaccinium Myrtillus* L. (Vacciniées) ([5]). Ces trois espèces se rattachent au même type embryonomique, celui du *Samolus Valerandi* L. ([6]). Nous étudions ici le *Gaultheria Shallon* Pursh. qui appartient à la tribu des Andromédées. Nos échantillons proviennent du Jardin alpin du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris.

Le zygote est divisé par des cloisons transversales en deux, puis en quatre cellules qui forment une tétrade *première* linéaire en C_2 (*fig.* 2). La cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) engendre un certain nombre d'éléments superposés qui constituent la partie inférieure du suspenseur et qui n'entrent nullement dans la construction de l'embryon proprement dit, tandis que la cellule apicale, *ca*, donne naissance à une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 3 et 4). La cellule inférieure, *ci*, de cette tétrade seconde se divise en deux éléments, *n* et *n'*; l'inférieur, *n'*, forme la partie supérieure du suspenseur; l'élément supérieur, *n*, donne naissance à la partie médiane de la coiffe (*fig.* 19).

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde se divise en deux puis en quatre cellules juxtaposées (*fig.* 5 à 8). Ensuite, des cloisons périclines (*fig.* 9, 10 et 11) délimitent, vers l'extérieur, le dermatogène et, vers l'intérieur, quatre éléments circumaxiaux qui donnent naissance aux initiales de la stèle et de l'écorce de la racine, par l'un ou l'autre des processus assez généralement suivis que nous avons déjà observés chez le *Rhododendron ferrugineum* ([4]) (*fig.* 12, 13 et 17 ou *fig.* 15, 16 et 18).

Les deux cellules juxtaposées de l'étage supérieur, *cc*, de la tétrade seconde (*fig.* 3 et 4) se divisent en quatre quadrants circumaxiaux (*fig.* 5), puis en deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 8) dont la formation à partir des quadrants est nettement démontrée par les figures 6 et 7. Les octants supérieurs, *l*, forment la partie cotylée *sensu lato* (*fig.* 8 à 19); des cloisons périclines séparent d'emblée le dermatogène (*fig.* 9 et 10), comme chez le *Rhododendron* et chez le *Vaccinium*. Les octants inférieurs, *l'*, donnent naissance à la région hypocotylée

où, comme chez le *Rhododendron* et chez le *Vaccinium*, les trois histogènes se séparent souvent de façon très précoce, lorsque l'étage n'a encore qu'une seule couche de cellules (*fig.* 12, 13, 15 et 16).

Cette étude montre que le *Gaultheria Shallon* fait partie de la deuxième période de la classification embryogénique, puisque la cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire forme uniquement la partie inférieure du suspenseur et ne participe pas à l'édification de l'embryon proprement dit.

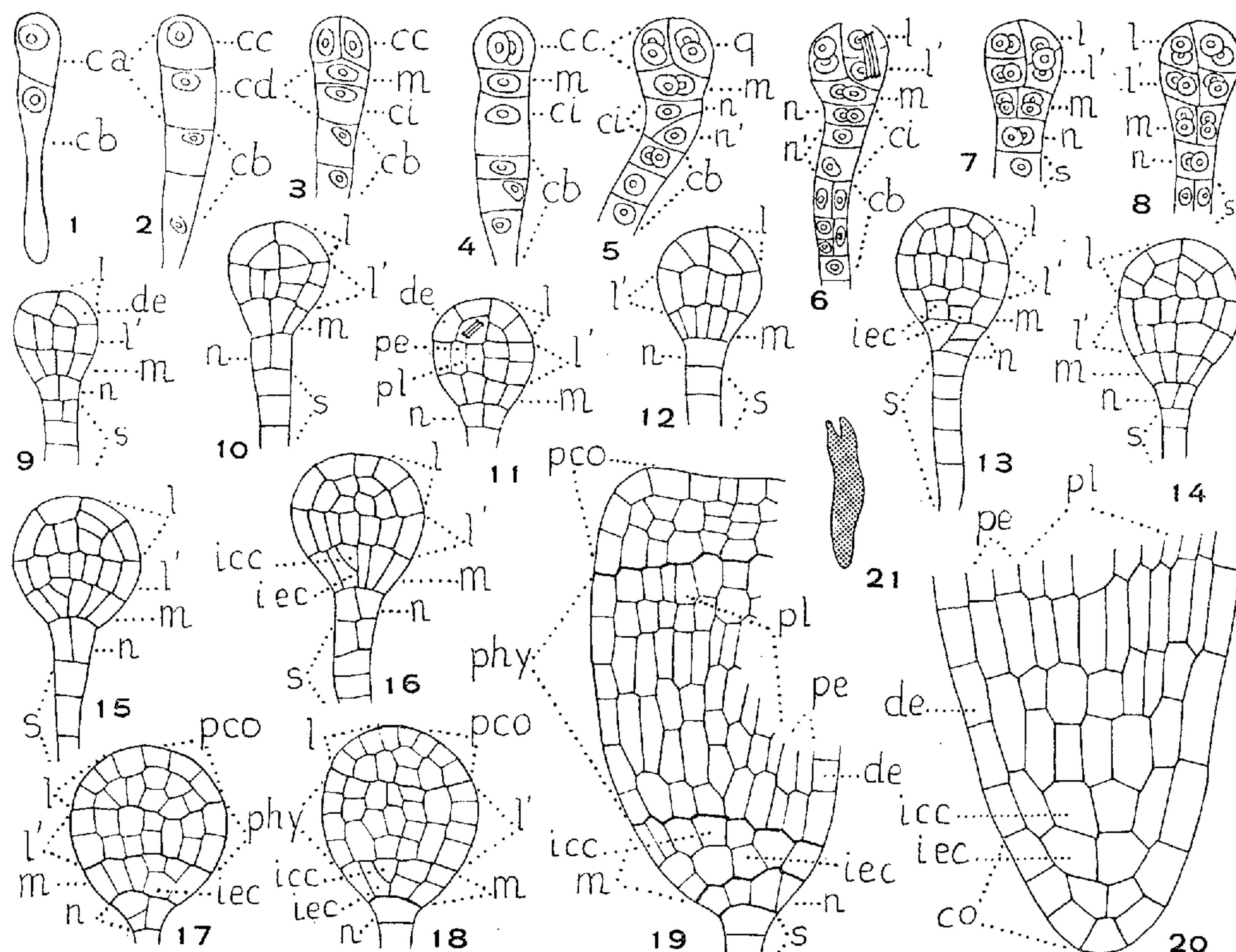


Fig. 1 à 21. — *Gaultheria Shallon* Pursh. — Les principaux termes du developpement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure de *ca*; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs; *l'*, octants inférieurs; *m*, cellule-fille supérieure de *cd*; *ci*, cellule-fille inférieure de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *icc* et *iec*, initiales de la stèle et de l'écorce au sommet radiculaire; *s*, suspenseur. G × 290; 29, pour la figure 21.

Dans cette deuxième période, il se rattache au mégarchétype III, d'après les destinées de *cd*, fille inférieure de *ca* : *cd* = 1/2 *phy* + *iec* + *icc* + *co* + *s* (en partie). Il se range ainsi dans la famille embryogénique dont le *Samolus Valerandi* est l'archétype ([6]).

Ce mode de développement est identique à celui que nous avons décrit chez le *Rhododendron ferrugineum* ([4]) et chez le *Vaccinium Myrtillus* ([5]); c'est celui que R. Souèges avait déjà observé chez le *Pyrola rotundifolia* ([3]).

Ces observations demandent à être complétées par l'étude d'autres espèces d'Éricacées, et plus particulièrement par l'étude de représentants des autres tribus de cette famille. Il apparaît néanmoins déjà que, dans l'état actuel de nos connaissances, la famille très importante des Éricacées, qui comprend des tribus fort diverses, présenterait, au point de vue embryogénique, une homogénéité qu'on n'observe que rarement dans certaines grandes familles.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) G. BENTHAM et J. D. HOOKER, *Genera plantarum*, Reeve and Co, Londres, 1862-1883.

(2) C. N. PELTRISOT, *Développement et structure de la graine chez les Éricacées, Thèse Doct. ès sc.*, Paris, 1904; *J. bot.*, 18, 1904, p. 309-367 et 386-402.

(3) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(4) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952.

(5) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 824.

(6) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Prolongation de la viabilité du pollen chez* Elæis guineensis *Jacq.* Note de M. **PIERRE HENRY**, présentée par M. Raoul Combes.

L'action de divers facteurs sur la durée de vie du pollen d'*Elæis* a été étudiée. Les basses températures (de 0° à — 5° C), combinées à un vide relatif (5 cm de mercure) permettent de garder viable pendant plus de 6 mois, le pollen de ce Palmier des régions équatoriales.

Le Palmier à huile (*Elæis guineensis* Jacq.) possède un pollen tétraédrique sur lequel Chadefaud a déjà attiré l'attention (1).

Une seule inflorescence mâle de ce Palmier peut fournir un pollen très propre en quantité appréciable : jusqu'à 30 g, ce qui représente quelques milliards de grains, tous de même âge; ce matériel se prête donc particulièrement à des recherches biologiques variées. Si l'on ajoute que la multiplication de la plante se fait exclusivement par voie sexuée, l'intérêt théorique de ces recherches se double d'un aspect pratique non négligeable.

Parmi les questions les plus pressantes, se pose celle de la conservation de sa viabilité et de son pouvoir fécondant. En effet, les individus les plus intéressants pour l'amélioration de l'espèce ne donnent que très rarement des inflorescences mâles, dont il importe de réserver le pollen à des croisements judicieux.

Les techniques employées jusqu'ici, utilisant la dessiccation sur $CaCl_2$ ou H_2SO_4 permettaient de stocker un pollen actif durant quelques semaines, en moyenne pendant un mois.

Nous avons étudié, outre la dessiccation, l'action de la température, de la lumière et du vide, ces facteurs étant pris isolément ou combinés

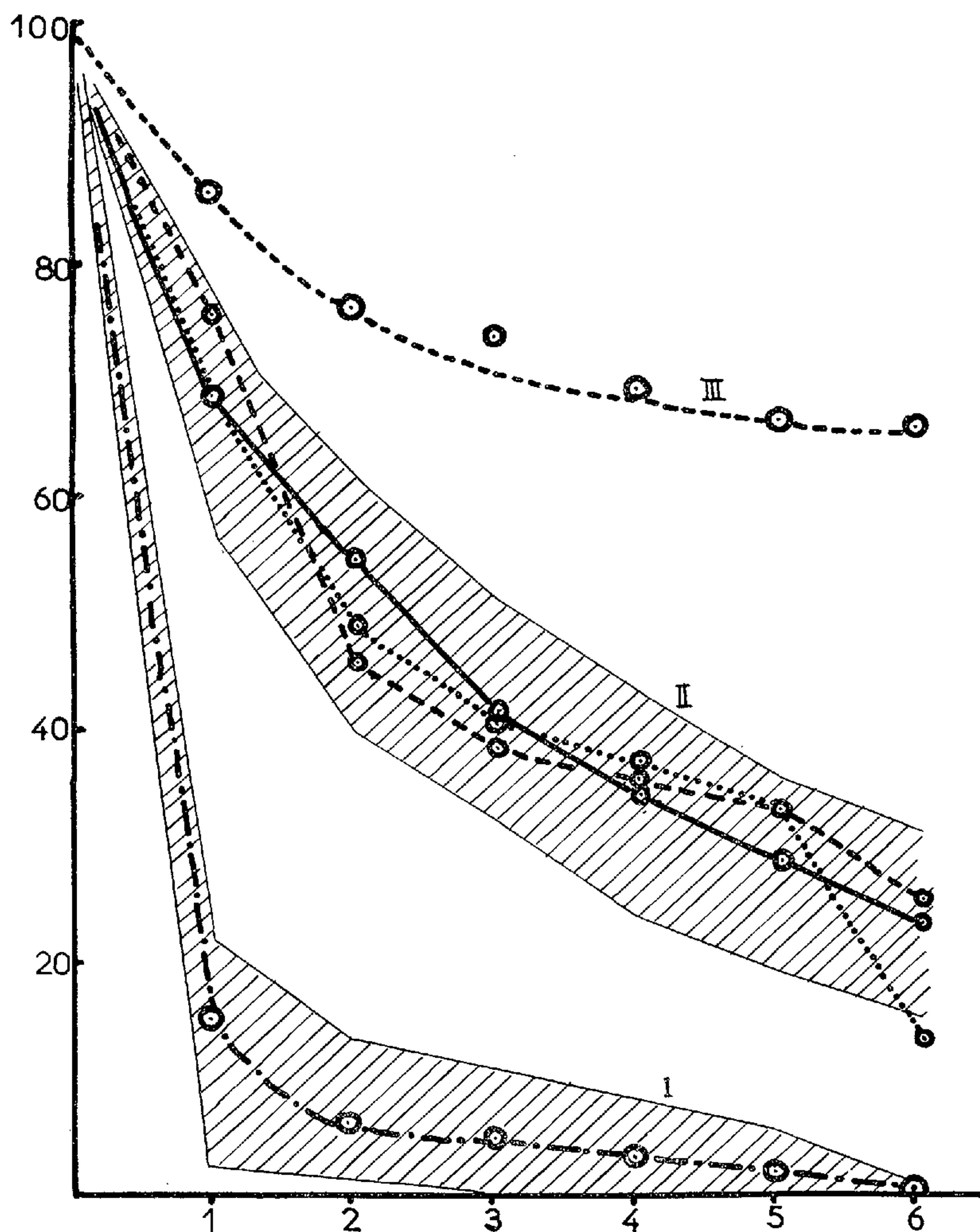


Fig. 1. — Survie de pollens d'*Elæis* soumis, pendant 6 mois, à des conditions de milieu différentes.
En abscisse : nombre de mois; en ordonnée : pourcentage de survie.

Groupe I : $t^{\circ} = 25^{\circ}$; lumière ou obscurité; vide ou dessiccation.

Groupe II :

..... $t^{\circ} = 25^{\circ}$; obscurité; dessiccation + vide.

—— $t^{\circ} = 5^{\circ}$: obscurité; dessiccation ou vide; ou dessiccation + vide.

---- $t^{\circ} = -3^{\circ}$; à l'air.

Groupe III : $t^{\circ} = -3^{\circ}$; vide en ampoules scellées.

Les surfaces hachurées représentent l'aire comprise entre les courbes extrêmes de chaque groupe.

entre eux. La présente Note donne les premiers résultats de ces expériences. Chacune de celles-ci a été poursuivie avec du pollen recueilli sur 30 arbres différents. Le pollen fourni par chaque arbre était réparti en lots unitaires de 2 g, et la viabilité de chaque lot était éprouvée, tous les

mois, par un essai de germination sur milieu gélosé sucré (11 % de saccharose). Ces lots ont été soumis, pendant six mois, à des conditions de milieu différentes : les courbes représentées par la figure 1 indiquent les pourcentages de survie en fonction du temps, pour chaque type de traitement.

Il n'est pas possible d'entrer ici dans tous les détails des divers traitements mis en comparaison, mais l'examen des résultats obtenus a permis de distinguer trois groupes (I, II, III) nettement séparés (*fig.* 1).

La comparaison de ces courbes révèle immédiatement que les basses températures, le vide et la dessiccation exercent une action très favorable sur la conservation du pollen. On remarque, en particulier, que la courbe moyenne (—·—·—) du groupe I, caractérisé par une température de 25°, soit dans l'air humide, soit dans l'air sec, soit sous vide mais sans dessiccation, exprime la disparition de la viabilité en un temps très court (de un à deux mois), conformément à nos connaissances antérieures. Par contre, les effets additionnés du vide et de la dessiccation, ou des basses températures et de la dessiccation, ou du vide, entraînent des survies très remarquables.

Il est assez surprenant que des facteurs aussi différents que le vide ou le froid puissent produire des effets analogues; il faut se garder toutefois de tirer de cette simple constatation des conclusions trop hâtives; des expériences plus récentes nous ont révélé, en effet, que des facteurs mineurs (humidité ambiante, lumière) peuvent ajouter leurs effets et modifier quelque peu l'allure générale d'une courbe.

Le problème du stockage pratique du pollen d'*Elæis*, en vue de la sélection, paraît résolu. La température constitue le facteur primordial; l'action d'un vide ménagé (5 cm de Hg) se montre, d'autre part, bénéfique.

(1) M. Chadefaud, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 101, 1954, p. 366-368.
(2) C. Purvis, *J. West Afr. Inst. for Oil Palm Research*, 1, 1955, p. 60-67.
(3) A. F. M. Broekmans, *J. West Afr. Inst. for Oil Palm Research*, 2, 1957, p. 133-141.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'influence de la lumière sur la vitesse de formation des différents pigments d'*Oscillatoria subbrevis *Schmidle (Cyanophycées)*. Note de M. **Jacques Garnier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de la synthèse des différents pigments d'*Oscillatoria subbrevis* Schmidle, à la lumière, en présence de $^{14}CO_3HNa$, montre que la chlorophylle *a* est toujours moins rapidement formée que les caroténoïdes et les phycocyanines. Pour celles-ci, la vitesse de la synthèse des groupes tétrapyrroliques doit être différente de celle de leur fraction protéique.

Les algues provenant d'une même culture d'*Oscillatoria subbrevis* Schmidle sont réparties en lots identiques de 4 ml d'algues en suspension

dans 295 ml de milieu de culture. Le spectre d'absorption de la culture est déterminé ([1]), de même que la masse de substance sèche correspondant à chaque lot.

Les lots sont constamment agités et maintenus à la température de 35° C. Chacun d'eux est préilluminé pendant 1 h 15 mn; de cette manière la phase stationnaire de photosynthèse est atteinte. A chaque suspension sont alors ajoutés 5 ml de milieu de culture renfermant 8,48 mg de $^{14}CO_3HNa$, d'une activité de 775 μC. Les suspensions sont ensuite exposées à la lumière pendant 1 h, les éclairements étant de 5 000 ou 50 000 lx suivant les lots. Immédiatement après, les algues sont séparées du milieu de culture et fixées dans un mélange acétone-carboglace ($t \neq -70^\circ$ C). Pour chaque éclairement, un lot est utilisé à la recherche des pigments liposolubles, un autre à celle des phycocyanines (afin de permettre la dissolution ultérieure de ces dernières, l'acétone utilisée pour la fixation est, dans ce cas, additionnée de 20 % d'eau).

Les différents pigments liposolubles sont extraits par l'acétone et séparés par chromatographie sur colonnes de cellulose suivant une méthode mise au point par M. Lefrançois ([2]); ils sont identifiés par leurs spectres d'absorption. Sont séparés ainsi la chlorophylle *a*, la phéophytine *a* et les caroténoïdes suivants, déjà signalés chez d'autres Cyanophycées ([3]) : β-carotène, échinénone, myxoxanthophylle et zéaxanthine. Les quantités de chlorophylle *a* sont calculées selon G. Mackinney ([4]), celles de phéophytine *a* et des différents caroténoïdes selon K. Paech et M. V. Tracey ([5]). Le coefficient utilisé pour les trois xanthophylles est celui du β-carotène ([3]).

Les phycocyanines sont extraites par l'eau après congélation et broyage des algues. Elles sont purifiées par précipitations à l'aide de $SO_4(NH_4)_2$ et dosées par mesure de la densité optique de leur solution selon T. Svedberg et T. Katsurai ([6]). Les extractions n'étant pas totales, les quantités de phycocyanines présentes dans les algues sont évaluées approximativement de la manière suivante : l'absorption propre des phycocyanines (D_p) est calculée à partir de la densité optique des algues intactes, à 625 mμ ([1]); le coefficient d'absorption des phycocyanines ([6]) est ensuite appliqué à la valeur obtenue.

La radioactivité retrouvée dans les différents pigments et l'activité spécifique de chacun d'eux sont déterminées.

Ces différentes valeurs sont réunies dans le tableau ci-après.

Les caroténoïdes ne constituent que le tiers de la masse des pigments solubles dans l'acétone; ils présentent par contre, aux deux éclairements, une activité beaucoup plus élevée que celle des autres pigments. Le β-carotène, qui représente 75 % des caroténoïdes présents, a une activité spécifique six fois (5 000 lx) et treize fois (50 000 lx) plus grande que celle de la chlorophylle *a*. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus

par E. Roux et C. Husson avec des feuilles de *Physalis* (7). Les rapports des activités spécifiques à 50 000 et 5 000 lx, de 4,4 pour le β-carotène et de 4,5 pour l'échinénone, indiquent aussi que la formation de ces pigments est plus rapide lorsque l'intensité lumineuse est élevée.

Quantités (en mg) *et radioactivités des pigments de* 1 g *d'algues sèches.*

	Éclairements (lx).	Quantités (mg).	A. t.	A. (%).	A. sp.	Q $\frac{50\,000}{5\,000}$.
Phycocyanines	50 000	34,2	167,6	1,12	4,9	2,7
	5 000	34,2	61,6	1,55	1,8	
Chlorophylle *a*	50 000	4,3	12	0,06	2,8	1,5
	5 000	5,9	7,7	0,15	1,3	
Phéophytine *a*	50 000	2,2	7,5	0,04	3,4	3,7
	5 000	2,9	2	0,04	0,7	
Chlorophylle *a* + phéophytine *a*	50 000	6,5	19,5	0,10	3,1	2
	5 000	8,8	9,7	0,19	1	
β-carotène	50 000	2,7	99,1	0,52	36,7	3,6
	5 000	3,3	27,7	0,52	8,4	
Échinénone	50 000	0,35	15,8	0,08	45	3,4
	5 000	0,47	4,7	0,09	10	
Myxoxantophylle	50 000	0,32	42,6	0,23	133	1,3
	5 000	0,42	32,4	0,61	77,2	
Zéaxanthine	50 000	0,21	4,4	0,02	19,7	–
	5 000	0,18	– (*)	–	–	
Total des caroténoïdes	50 000	3,6	161,9	0,85	58,6	2,5
	5 000	4,4	64,8	1,22	31,9	

(*) Pour cet éclairement, la zéaxanthine ne présente que des traces de radioactivité.

A. t., activités totales, milliers d'impulsions par minute; A. (%), pourcentage de l'activité de chaque pigment par rapport à l'activité totale trouvée dans les algues; A. sp., activités spécifiques, milliers d'impulsions par minute, par milligramme de pigment; Q $\frac{50\,000}{5\,000}$, rapports des A. t. de chaque pigment à 50 000 et 5 000 lx.

Les activités relativement faibles présentées par la chlorophylle *a* et la phéophytine *a*, aux deux éclairements, montrent que ces pigments sont rénovés plus lentement que les caroténoïdes. Lorsque l'intensité lumineuse est faible (5 000 lx), l'activité spécifique de la phéophytine *a* est inférieure à celle de la chlorophylle *a*; elle lui devient par contre supérieure lorsque l'éclairement est intense (50 000 lx). Il en résulte que, si une partie de la phéophytine *a* peut provenir de la dégradation de la chlorophylle *a* au cours des séparations, une autre partie serait peut-être formée *in vivo* ou bien dériverait de la chlorophylle *a* néosynthétisée, plus fragile que celle qui est engagée dans les complexes lipoprotéiques des granas.

Les activités totales des phycocyanines aux deux intensités lumineuses, ainsi que leur rapport, diffèrent nettement de celles de la chlorophylle *a*. Il semble donc que l'intégration du radiocarbone dans les groupements

tétrapyrroliques d'une part, et dans la partie protéique des phycocyanines d'autre part, se fasse de manières différentes.

Lorsque les algues sont maintenues à leur optimum thermique de photosynthèse, l'éclairement qu'elles reçoivent agit différemment sur la vitesse de formation de chacun de leurs pigments. Quel que soit l'éclairement, la synthèse des caroténoïdes est plus rapide que celle de la chlorophylle *a*. Cette synthèse est aussi plus sensible à l'élévation de l'intensité lumineuse. Les vitesses de formation des phycocyanines aux deux éclairements sont également plus grandes que celles de la chlorophylle *a*.

(1) J. Garnier, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 630.
(2) M. Lefrançois, Communication personnelle.
(3) T. W. Goodwin, *J. gen. Microbiol.*, **17**, 1957, p. 467-473.
(4) G. Mackinney, *J. Biol. Chem.*, **140**, 1941, p. 315-322.
(5) K. Paech et M. V. Tracey, *Modern methods of plant analysis*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **3**, 1955, p. 296; **4**, 1955, p. 152.
(6) T. Svedberg et T. Katsurai, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1929, p. 3573-3583.
(7) E. Roux et C. Husson, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1154.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S. Gif-sur-Yvette.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Blocage de la synthèse de quelques acides organiques chez* Nectria galligena *soumis à des doses inhibitrices d'auxine. Reprise des processus par action de la biotine.* Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'acide indol-β-acétique inhibe la croissance pondérale et la synthèse des acides malique, citrique, fumarique, succinique, lactique, glycolique chez le test *N. galligena*. La biotine rétablit leur synthèse et la croissance normale de l'organisme.

Il est déjà établi (1) que la croissance de *Nectria galligena* est inhibée par des doses relativement élevées d'acide indole-β-acétique (AIA) et que cette inhibition peut être entièrement levée par la biotine exogène (2). Désirant alors connaître quelle partie du métabolisme de l'organisme pouvait être plus ou moins bloquée par l'auxine et, éventuellement, débloquée par la biotine, j'ai entrepris, à l'aide des techniques antérieurement décrites (3), un certain nombre d'essais. Il ne sera question dans cette Note que des résultats relatifs à quelques acides organiques parmi les plus importants.

L'organisme a donc été ensemencé dans le milieu de Westergaard et Mitchell modifié, sans gélose et enrichi ou non de AIA et de biotine : série I, milieu de base; série II, + 0,1 mg/l de biotine; série III, + 50 mg/l de AIA; série IV, + 50 mg/l de AIA et 0,1 mg/l de biotine.

Chaque série était constituée de 50 cultures qui se développaient à l'obscurité dans une chambre conditionnée. Le 15[e] jour après l'ensemencement, les mycéliums étaient retirés et immédiatement fixés par l'alcool bouillant. Après broyage des thalles, extraction alcoolique des substances et séparation des différentes parties sur colonnes échangeurs d'ions, les éluats étaient analysés par chromatographie de partage sur papier, suivant les techniques de J. Carles et coll. (4). L'ensemble des faits est consigné dans le tableau ci-après.

Corrélation établie entre croissance pondérale et teneur en acides organiques des filaments du test N. galligena.

A. I. A.	0 mg/l.		50 mg/l.	
Biotine	0	0,1 mg/l	0	0,1 mg/l
Série	I	II	III	IV
P. S. en mg/culture	25	35,5	9	35
Teneur en acides :				
malique	+++	++++	0–traces	++++
citrique	+++	++++	0–traces	++++
fumarique	++	+++	0	+++
succinique	++	+++	0	+++
lactique	traces	traces	0	traces
glycolique	traces	traces	0	traces

Il résulte de ces données que les cultures témoins (série I) ont formé d'importantes quantités d'acides malique et citrique, des quantités moindres d'acides fumarique et succinique, mais relativement très peu d'acides lactique et glycolique. Par contre, dans des extraits provenant des cultures développées en présence de AIA (série III), aucun des acides énumérés n'a pu être mis en évidence. Il a fallu utiliser des extraits 40 fois plus concentrés pour arriver à déceler quelques traces d'acides malique et citrique, tandis que, même avec ces concentrations, les quatre autres acides faisaient défaut.

Les données analytiques concernant les cultures de la série IV montrent que si le test est cultivé dans un milieu contenant de la biotine en plus de l'AIA, il forme à nouveau tous les acides indiqués précédemment. On remarque même dans ce cas une légère augmentation dans les quantités des acides malique, citrique, fumarique et succinique par rapport à celles trouvées dans les cultures témoins (série I). En ce qui concerne les acides lactique et glycolique, leur taux est simplement rétabli.

Il faut également noter que les chromatogrammes obtenus à partir des cultures qui ont reçu de la biotine dans le milieu de base (série II) ne diffèrent pas de ceux provenant des cultures de la série IV. Autrement dit, la biotine, tout en rétablissant la croissance du microorganisme et la

synthèse des acides organiques bloquées par AIA, se révèle aussi capable d'activer ici la formation de quatre d'entre eux. Sans m'y arrêter, je signalerai à cette occasion que, au cours de cette série d'expériences, la biotine s'est montrée exceptionnellement accélératrice de la croissance du test.

Sans anticiper, pour le moment, sur les mécanismes mis en œuvre, nous pouvons retenir de cette étude que : 1° en même temps que AIA inhibe la croissance de *N. galligena*, il bloque fortement la synthèse des acides malique et citrique et, plus encore, celle des acides fumarique, succinique, lactique et glycolique; 2° l'apport concomitant de biotine permet la reprise de la croissance et des synthèses inhibées; il augmente même le taux normal de certains des acides organiques; 3° les acides énumérés varient dans leur quantité lors de l'inhibition de croissance par AIA du test *N. galligena*, et lors de la levée de cette inhibition par la biotine; il serait, par conséquent, souhaitable de connaître lesquels de ces acides pourraient être antagonistes de l'action inhibitrice de l'auxine. J'espère avoir l'occasion de revenir prochainement sur ce point.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) J. Berducou, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 367.

(2) F. Nysterakis, *Rev. Gén. Bot.*, 61, 1954, p. 285.

(3) S. Quintin, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 2122 et S. Quintin-Jerebzoff, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1260.

(4) J. Carles, A. Schneider et A. M. Lacoste, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **40**, 1958, n° 1.

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Recherches sur les substances mutagènes (halogéno-2 éthyl) amines, dérivés oxygénés du sulfure de bis-(chloro-2 éthyle), esters sulfoniques et sulfuriques.* Note de MM. **Henri Heslot, Robert Ferrary, Robert Lévy** et **Charles Monard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dix-sept substances, présumées mutagènes, ont été synthétisées et essayées sur l'Orge. Parmi elles, le méthane sulfonate d'éthyle conduit à des fréquences de mutation extrêmement élevées. Dans la série des méthanes-sulfonates, l'existence d'une action spécifique semble indiquée.

Poursuivant les recherches déjà réalisées par deux d'entre nous (1) sur les substances douées d'activité mutagène, nous avons synthétisé les corps énumérés tableau I. On peut les classer en trois catégories : (halogéno-2 éthyle) amines, dérivés oxygénés du sulfure de bis-(chloro-2 éthyle), esters des acides sulfurique et méthane sulfonique.

Comme précédemment, l'organisme choisi pour ces essais a été l'Orge de printemps Rika, céréale autogame. Nous avons opéré par trempage de graines sèches (12 % d'humidité) dans des solutions aqueuses des corps à

éprouver. La température ayant une influence notable sur les résultats, il a été nécessaire de contrôler ce facteur et chaque substance a, en général,

TABLEAU 1

Agent mutagène	Conditions du traitement		Nombre d'épis examinés	Nombre d'épis en ségrégation	Fréquence de mutation
Chlorhydrate de bis (chloro-2 éthyl)amine	1/150.000	- 24°-24 h	1624	5	0,3
Chlorhydrate de bis (chloro-2 éthyl)amine	1/7500	- 3°-3 j	5092	61	1,0
Chlorhydrate de méthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/10.000	- 24°-24 h	1372	12	0,9
Chlorhydrate de méthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/40.000	- 3°-3 j	1731	12	0,7
Iodhydrate de méthyl bis (iodo-2 éthyl)amine	1/1200	- 24°-24 h	2910	9	0,3
Iodhydrate de méthyl bis (iodo-2 éthyl)amine	1/2000	- 3°- 3 j	3000	23	0,8
Chlorhydrate d'éthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/2000	- 24°-24h	3000	12	0,4
Chlorhydrate d'éthyl bis (chloro-2 éthyl)amine	1/2500	- 3°-3 j.	3000	14	0,5
Tris (chloro-2 éthyl)amine	1/3000	-24°- 24 h	514	8	1,6
N-carbéthoxy-di-(chloro-2 éthyl)amine	1/1500	- 24°-24 h	3000	19	0,6
N-carbéthoxy-di (chloro-2 éthyl)amine	1/900	- 3°-3 j	3000	4	0,1
Bis-(β-chloramide) de l'acide méthane sulfonique	1/1000	-24°-24 h	3000	3	0,1
Bis-(β-chloramide) de l'acide méthane sulfonique	1/1000	- 3°-3 j	3000	2	0,07
Bromhydrate de (bromo-2 éthyl)amine	33,3 %	- 24°-24 h	3000	167	5,6
Disulfure de bis (chloro-2 éthyle)	1/2500	- 24°-24 h	3000	10	0,3
Sulfoxyde de bis (chloro-2 éthyle)	1/300.000	- 24°-24 h	670	0	0
Sulfoxyde de bis (chloro-2 éthyle)	1/5000	- 3°-3 j	537	2	0,4
Sulfone de bis (chloro-2 éthyle)	1/10.000	- 24°-24 h	2109	2	0,1
Sulfone de bis (chloro-2 éthyle)	1/3500	- 3°- 3 j	3360	17	0,5
Méthane sulfonate de méthyle	1/5000	- 24°-24 h	1700	132	7,8
Méthane sulfonate de méthyle	1/7500	- 24°-24 h	3000	154	5,1
Méthane sulfonate de méthyle	1/2000	- 3°- 3 j	2370	181	7,6
Méthane sulfonate d'éthyle	1/250	- 24°-24 h	210	91	43,3
Méthane sulfonate d'éthyle	1/400	- 24°-24 h	500	155	31,0
Méthane sulfonate d'éthyle	1/100	- 3°-3 j	260	131	50,4
Méthane sulfonate de (chloro-2 éthyle)	1/1500	- 24°-24 h	3000	60	2,0
Méthane sulfonate de (chloro-2 éthyle)	1/300	- 3°-3 j	3000	98	3,3
Méthane sulfonate de (bromo-2 éthyle)	1/2000	- 24°-24 h	3000	59	2,0
Méthane sulfonate de (bromo-2 éthyle)	1/700	- 3°-3 j	3000	92	3,1
Bis-méthane sulfonate de butanediol-1,4 (Myléran)	1/5000	- 24°-24 h	2610	43	1,6
Bis-méthane sulfonate de butanediol-1,4 (Myléran)	1/2500	- 3°-3 j	3000	5	0,17
Sulfate de bis (chloro-2 éthyle)	1/10.000	- 24°-24 h	3000	22	0,7
Sulfate de bis (chloro-2 éthyle)	1/9000	- 3°- 3 j	2640	29	1,1
Témoin	Pas de traitement		10.000	5	0,05

fait l'objet d'essais à deux températures différentes (3 et 24° C) avec les temps de traitement suivants : à 3° C, 3 jours; à 24° C, 24 h.

Ces temps correspondant à l'absorption d'une même quantité d'eau par les graines, les deux séries sont comparables.

La toxicité est mesurée par la dose léthale 50 (DL_{50}) qui ne peut être indiquée ici. Les concentrations choisies pour les traitements définitifs (tableau I) sont légèrement supérieures à la DL_{50}.

Après traitement, les graines sont lavées, puis semées sur couche chaude. Les plantes survivantes sont repiquées en pleine terre à écartement uniforme de 10 cm.

Les épis formés par ces plantes sont récoltés intacts, puis les grains semés en serre, de façon à pouvoir étudier la descendance M-1, épi par épi et à déterminer ceux d'entre eux qui ségrègent pour des mutants chlorophylliens. Parmi ces mutants, on reconnaît plusieurs catégories : *albina*, *viridis*, *xantha*, etc.

Le pourcentage des épis en ségrégation a été choisi comme mesure de la fréquence de mutation et nous avons spécifié le spectre de mutation par le pourcentage d'*albina*.

Le tableau I indique que les bis-(halogéno-2 éthyle) amines ont une activité spécifique (3) et une toxicité beaucoup plus grandes que celles de la mono(halogénoéthyle)amine correspondante, à savoir le bromhydrate de (bromo-2 éthyle)amine. En raison de sa très faible toxicité, ce dernier corps permet d'obtenir, en pratique, des fréquences de mutation nettement plus élevées.

TABLEAU II.

Agent mutagène.	Nombre d'épis ségrégeant pour des mutants chlorophylliens. *albina*.	Autres.	% d'*albina*.
(1) Méthane sulfonate de méthyle	178	289	38,1
(2) Méthane sulfonate d'éthyle	68	178	27,6
(3) Méthane sulfonate de (chloro-2 éthyle)	151	216	41,1
(4) Méthane sulfonate de (bromo-2 éthyle)	71	80	47,0

Comparaison 1/2 : $\chi^2(1) = 7,8$; $P < 0,01$;
» 1/3 : $\chi^2(1) = 0,79$; $0,20 < P < 0,50$;
» 1/4 : $\chi^2(1) = 3,75$; $0,05 < P < 0,20$;
» 2/3 : $\chi^2(1) = 25,3$; $P \ll 0,01$;
» 2/4 : $\chi^2(1) = 15,3$; $P \ll 0,01$;
» 3/4 : $\chi^2(1) = 1,5$; $0,20 < P < 0,50$.

Parmi les esters de l'acide méthane sulfonique, on constate que le méthane sulfonate d'éthyle conduit, en raison de sa faible toxicité, à des fréquences de mutation extrêmement élevées, atteignant 50 %, soit 1000 fois le taux spontané. Du fait de cette propriété, nous considérons que ce corps peut avoir une utilisation pratique immédiate pour l'induction expérimentale de mutations chez les plantes cultivées. En outre, les plantes issues de graines traitées par cette substance se présentent, l'année du traitement, comme des chimères de tissus génétiquement distincts, recon-

naissables à l'œil (présence de bandes blanches, jaunes, vert pâle, etc. sur les feuilles et les tiges). Chaque bande tirant vraisemblablement son origine d'une seule cellule mutante initiale, ces chimères pourraient, éventuellement, être utilisées pour établir les mécanismes de l'ontogénèse.

Le tableau II indique les spectres de mutation observés pour les méthane sulfonates, où le nombre d'épis mutants est suffisamment grand. La comparaison des fréquences révèle des différences significatives nettes. Un essai d'interprétation de ces faits nous paraît encore prématuré, mais ils semblent indiquer la possibilité de contrôler le processus de mutation.

(1) H. Heslot et R. Ferrary, *Ann. Inst. Nat. Agron.*, 44, 1958.

(H. Heslot et R. Ferrary, *Laboratoire de Génétique de l'Institut National Agronomique*, 16, *rue Claude-Bernard, Paris*, 5e; R. Lévy et Ch. Monard, *Service des Poudres, Laboratoire de Synthèse du Centre d'Études du Bouchet, Ver-le-Petit, Seine-et-Oise.*)

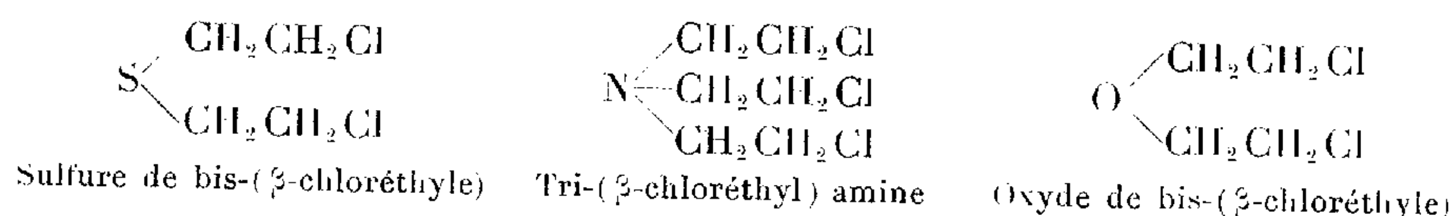
CYTOTOXICOLOGIE. — *Sur les propriétés antimitotiques de l'oxyde de bis-(β-chloréthyle) comparées à celles de ses homologues au soufre (ypérite) et à l'azote (« moutarde azotée »).* Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Fabre.

L'oxyde de bis-(β.chloréthyle) a une activité antimitotique (inhibition de l'entrée en mitose et du fonctionnement fusorial) environ 100 fois moindre que celle de ses homologues soufrés et azotés dont il ne possède ni l'action vésicante, ni les effets radiomimétiques (segmentation et agglutination des chromosomes).

Lorsqu'en 1929, Berenblum (1), espérant favoriser la cancérisation cutanée par le goudron à l'aide de l'ypérite (sulfure de bis-β-(chloréthyle) ou « gaz moutarde ») grâce au pouvoir irritant de celle-ci, observa au contraire un effet inhibiteur de cet agressif vésicant vis-à-vis de la croissance des tumeurs, il ouvrit une voie nouvelle aux recherches de chimiothérapie anticancéreuse. Six ans plus tard, Ward prépara l'homologue azoté de l'ypérite, la tri-(β-chloréthyl) amine, plus connue sous le nom de « moutarde azotée » ou « ypérite à l'azote ». Ce composé, devenu d'ailleurs le chef de file d'une série où l'azote porte un substituant variable et deux chaînes β-chloréthyle, est doué de propriétés vésicantes comme l'ypérite et d'un pouvoir cytotoxique très élevé; on sait que ses propriétés antimitotiques, de type radiomimétique ou chromatoclasique, sont mises à profit dans la thérapeutique de certains cancers.

Il nous a paru intéressant, pour la compréhension des relations existant entre la constitution chimique et l'activité pharmacodynamique dans

cette série, d'étudier l'action exercée sur la division cellulaire par l'homologue oxygéné de l'ypérite : l'oxyde de bis-(β-chloréthyle).



Ce composé, connu sous le nom de « chlorex », est aussi la dichlorhydrine du diéthylène glycol; c'est un liquide incolore stable, $É_{760}$ 178°, très peu soluble dans l'eau, qu'on emploie dans l'industrie pour le raffinage de certaines huiles. Ses vapeurs exercent des effets irritants sur les muqueuses, et en particulier les muqueuses oculaire, nasale et pulmonaire ([2]). Il ne possède cependant pas l'action vésicante de ses homologues soufré et azoté. Nous avons étudié son activité sur la division cellulaire en utilisant les cellules méristématiques des racines d'*Allium sativum* L., selon notre technique habituelle ([3]). Nos résultats peuvent être résumés comme suit :

La solution saturée dans le liquide de Knop au demi correspond à la concentration de 5.10^{-5} M (0,715 %); elle exerce une action léthale presque immédiate et, dans un prélèvement fait après 3 h de traitement, on n'observe aucune modification de l'index mitotique, ni des pourcentages des différents stades; cependant, un certain nombre de métaphases (12 % environ) sont un peu désorganisées et agglutinées.

La solution à 10^{-5} M est encore assez rapidement mortelle; après 24 h, les racines ne se sont pas allongées et quelques-unes sont flaccides; la structure des noyaux quiescents est normale. Les mitoses sont assez nombreuses (index mitotiques : 67,1 et 59,7 ‰ au lieu de 111,3 et 103,2), mais ce sont presque uniquement des prophases (64 % au lieu de 51) et des métaphases (30 % au lieu de 16); parmi les prophases, quelques-unes sont en voie de régression vers l'état interphasique; quant aux métaphases, ce sont presque toutes des stathmocinèses, plus ou moins agglutinées; on observe également de nombreuses cellules binucléées (30 à 39 ‰ cellules dans deux séries d'essais). Si l'on interrompt le traitement après 24 h, on constate que toutes les racines deviennent flaccides; les noyaux se contractent et se déforment; les mitoses restantes sont toutes des stathmocinèses abortives.

Les concentrations de 5.10^{-6} M, 4.10^{-6} M et 3.10^{-6} M exercent sensiblement la même action; après 3 h, l'activité mitotique n'est pas modifiée, ni les pourcentages des différents stades, mais un certain nombre de télophases sont dépourvues de phragmoplaste (40 à 50 % à 5.10^{-6} M, 20 à 30 % à 4.10^{-6} M, moins de 10 % à 3.10^{-6} M) et l'on observe déjà quelques cellules binucléées. Après 24 h, il ne reste pratiquement plus de mitoses; les noyaux quiescents sont encore normaux et certaines cellules sont

binucléées (913 en tout dans un méristème, 533 dans un autre à la concentration de 5.10^{-6} M; 156 dans un méristème, 147 dans un autre à la concentration de 4.10^{-6} M; 48 dans un méristème, 34 dans un autre, à la concentration de 3.10^{-6} M). Enfin, entre le deuxième et le troisième jour, les noyaux deviennent pycnotiques.

Les concentrations de $2,5.10^{-6}$ M et 10^{-6} M ne modifient pas l'activité mitotique (index mitotiques : 102,7 et 100,1 % après 7 jours de traitement à $2,5.10^{-6}$ M, au lieu de 100,2 et 95,4); on observe encore toutefois une petite quantité de télophases sans phragmophaste avec les concentrations de $2,5.10^{-6}$ M et 2.10^{-6} M.

En conclusion. — L'oxyde de bis-(β-chloréthyle) est un antimitotique de type inhibiteur préprophasique et mitoclasique; contrairement à ses deux homologues soufré et azoté, il n'est pas radiomimétique. Afin de préciser les différences entre les propriétés cytotoxiques des trois corps, nous avons réalisé des expériences parallèles dans lesquelles l'action était limitée à 1 h (à cause de l'hydrolyse), les racines étant ensuite reportées sur liquide de Knop au demi et le comportement des méristèmes suivi pendant plusieurs jours. Cette étude, dont les résultats détaillés seront publiés ailleurs, nous permet de dresser le tableau comparatif suivant :

	Ypérite.	Tri-(β-chloréthyl) amine.	Oxyde de bis-(β-chloréthyle).
Action léthale immédiate	5.10^{-7} M	10^{-6} M	5.10^{-5} M
Action mitostatique durant plus de 48 h	0	10^{-7} M	10^{-5} M
Action mitoclasique	0	0	5.10^{-6} M
Action radiomimétique	10^{-7} M	4.10^{-8} M	0
Seuil d'inactivité	10^{-8} M	10^{-9} M	3.10^{-6} M

(1) I. Berenblum, *J. Pathol. et Bact.*, 32, 1929, p. 425-434.
(2) *American Petroleum Institute Toxicological Review*, mars 1948.
(3) R. Truhaut et G. Deysson, *Bull. Ass. Franç. Cancer*, 44, 1957, p. 221-233.

(*Laboratoires de Toxicologie et de Botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris et Service de Chimiothérapie de l'Institut du Cancer Gustave-Roussy*).

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement histochimique, origine et rôle des vaisseaux radio-opaques des tumeurs provoquées par* Agrobacterium tumefaciens. Note de Mlle **Janine Salmon**, présentée par M. Raoul Combes.

Après infection par cette bactérie, un rôle décisif semble dévolu à certains vaisseaux et trachéides de la tige dans le développement du tissu tumoral. Leur situation au centre de nodules tumoraux et les signes de transformation chimique qu'ils manifestent après inoculation, s'ajoutent à leur radio-opacité naturelle pour les rapprocher physiologiquement des méats tumoraux étudiés précédemment.

Des observations sur la formation des tissus de crown-gall de *Pelargonium zonale* ont signalé un caractère commun de radio-opacité pour les méats tumoraux et certains vaisseaux également liés à l'évolution tumorale d'une tige infectée ([1]). Les uns et les autres sont à l'origine des massifs cellulaires résultant de la prolifération du tissu tumoral et qualifiés diversement de nodules, néoplasmes, îlots, plages, amas globuleux

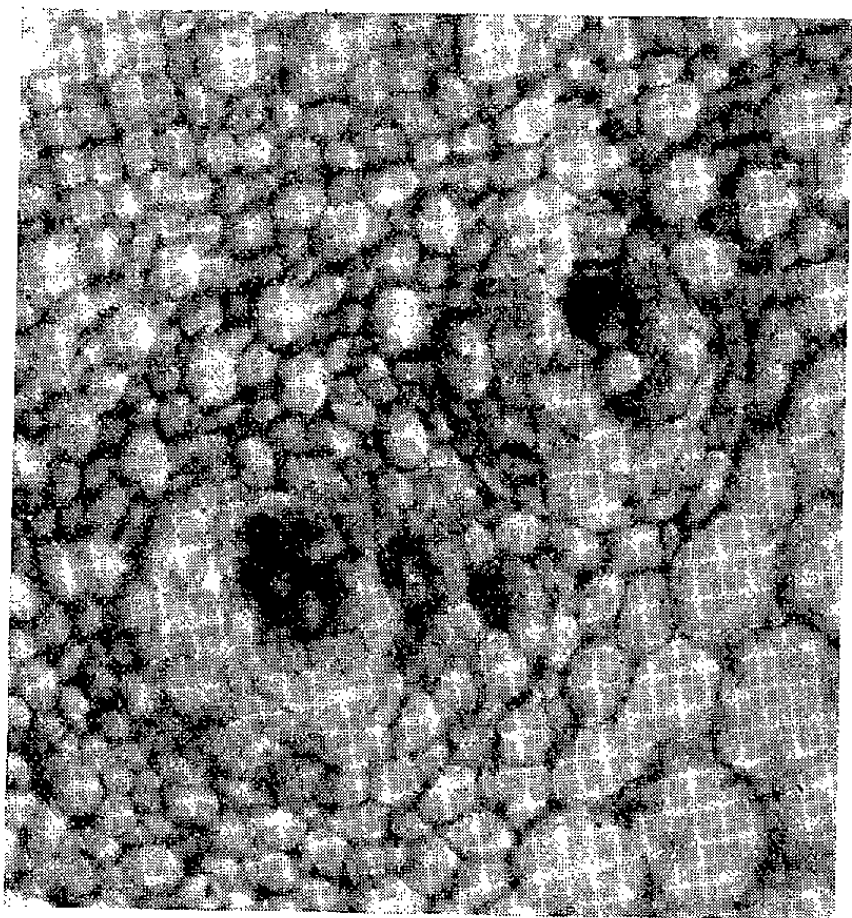


Fig. 1.

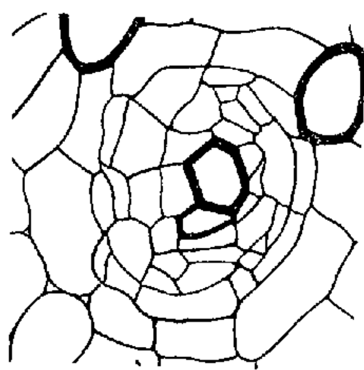


Fig. 2.

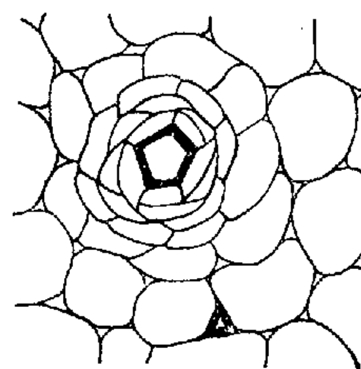


Fig. 3.

ou concentriques ([2]), ([3]). (Nous employons le terme de « nodule » qui évoque bien l'aspect anatomique d'un néoplasme dont le foyer schématiquement ponctuel s'entoure progressivement de nouvelles strates cellulaires par recloisonnements successifs des cellules les plus proches de ce foyer.) Cette Note précise l'origine de tels vaisseaux radio-opaques, décrit leur comportement et met leur rôle en évidence dans l'initiation tumorale.

A la suite de l'inoculation bactérienne, des modifications chimiques affectent la membrane et le contenu de certains vaisseaux et trachéides appartenant aux faisceaux vasculaires de la tige; puis des recloisonnements s'opèrent à l'intérieur des cellules qui les entourent, soit parmi d'autres éléments vasculaires, soit dans le parenchyme vasculaire (*fig.* 1). Ces divisions sont à l'origine des nodules de tissu nouveau qui caractérisent les tumeurs végétales. Les vaisseaux initiateurs radio-opaques, eux, ne se recloisonnent pas.

Comme les méats tumoraux, les vaisseaux et trachéides radio-opaques sont des éléments anatomiques antérieurs à l'installation des tissus tumoraux proprement dits. Ils participent de la même manière que les méats

à la formation des nodules de crown-gall, dès les premiers symptômes de modifications chimiques dont l'un des processus décelables est une forte accentuation de leur lignification; des réactions histochimiques identiques à celles décrites à propos des méats ([1]) révèlent non plus une lignification de la part de vaisseaux dont la nature est de posséder normalement des parois ligneuses, mais une « hyperlignification » pouvant s'étendre à leur propre contenu :

Outre leur coloration par le bleu de méthylène ferrique ([4]), la réaction de Cross et Bevan, la diméthylparaphénylènediamine et l'indol, leur réponse est positive avec la réaction de Combes, l'orcine, le réactif de Schiff, le vert lumière et la phloroglucine chlorhydrique, rappelant toujours la teinte que prennent le liège cicatriciel de la blessure et les méats tumoraux au cours de la coloration. Les anneaux ligneux se colorent intensément, le contenu des vaisseaux, ou les deux à la fois. Le contenu peut comporter deux zones inégales dont une seule se colore, l'autre restant jaunâtre, sa couleur propre (avec la résorcine : colorations jaune, rose, lilas à violet). Le noir Soudan B colore la portion jaunâtre en noir ainsi que la réaction de Smith-Dietrich. Ces résultats étendent aux vaisseaux radio-opaques tumoraux la conclusion obtenue à propos des méats sur l'existence d'un complexe libéro-ligneux, qu'une double coloration noir Soudan-phloroglucine illustre bien.

Ces vaisseaux tumoraux, dont la réactivité et l'efficacité organisatrice sont en rapport avec la virulence de l'agent bactérien, peuvent être isolés ou groupés par deux ou trois au centre des nodules (*fig.* 2). Ils ne peuvent être décelés avec leurs nodules que dans les plantes infectées et ne figurent jamais après piqûre stérile sous cette forme associée qui lie leur devenir à celui du tissu tumoral, après en avoir été les éléments générateurs. Les tissus tumoraux incorporent les vaisseaux en tant qu'éléments primitifs, comme dans le cas des méats.

Une infection induit généralement un ou deux nodules tumoraux au pôle vasculaire d'un faisceau proche de la piqûre infectante. Mais pour une forte action virulente, la réaction vasculaire est parfois si vive que tous les vaisseaux quelque peu différenciés d'un même faisceau réagissent en même temps; sous l'action des proliférations respectives qu'engendre la transformation chimique de ces vaisseaux, il s'ensuit un véritable écartèlement des éléments conducteurs du faisceau initial et la dislocation de son tissu primitif. Entre les vaisseaux initiateurs de recloisonnements, s'insèrent les petites cellules qui en sont issues; l'ancien faisceau ne forme bientôt plus qu'un gros nodule tumoral à foyers multiples.

Vaisseaux indemnes et transformés coexistent dans un même faisceau au début du développement de la tumeur, mais seuls les seconds donnent le signal des recloisonnements, comme s'ils transmettaient une substance mitotique entre le moment de l'infection et l'apparition des divisions qu'ils suscitent. Pour les méats tumoraux, un rôle analogue demande 2 à 3 jours; ce délai peut être plus long pour les vaisseaux.

La tige de *Datura stramonium* présente des éléments vasculaires néoformés d'origine corticale, entourés de cellules de parenchyme recloisonnées avec régularité (*fig.* 3) : la situation anormale de vaisseaux isolés au sein d'une écorce caulinaire ne s'explique que par la proximité de l'infection. Le rôle organisateur du vaisseau est manifeste. L'association vaisseau-nodule évoque l'association méat-nodule; le champ clos commun de leur prolifération ne se distingue que par un centre variable, vaisseau ou méat, dont l'unité se situe sur le plan chimique. Cette étude :

1° établit la nature subéro-ligneuse du complexe qui caractérise les vaisseaux radio-opaques des tumeurs provoquées par l'inoculation d'*Agrobacterium tumefaciens*;

2° homologue la transformation chimique des méats et des vaisseaux tumoraux, ainsi que leur rôle commun dans la formation des nodules de crown-gall;

3° ne permet cependant d'attribuer la radio-opacité de ces méats et vaisseaux, ni à leur lignine, ni à leurs lipides subéreux, ces substances étant par elles-mêmes transparentes aux rayons X dans les coupes;

4° rattache leur évolution chimique et le réveil de leur activité à l'influence pathogène qu'ils reçoivent de la proximité du lieu d'infection;

5° n'indique, malgré sa validité, que les substances de charpente d'un système tissulaire et non les substances responsables de la formation de ce système;

6° suggère une éventuelle comparaison entre vaisseaux tumoraux et vaisseaux transformés des tissus traumatisés; mais il est déjà certain que seuls les premiers sont capables de conditionner une édification nodulaire ultérieure.

(1) P. Manigault et J. Salmon, *Bull. Micr. Appl.*, 8, n° 1, 1958, p. 14-20.
(2) R. Garrigues, *Thèse Sciences*, Lyon, 1951, 398 pages, 18 planches.
(3) C. Noel, *Ann. Sc. nat.*, 7, 1946, p. 87-145.
(4) J. Salmon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 510.

PHYTOPATHOLOGIE. — *Action de l'acide indole-β-acétique sur la croissance* in vitro *de quelques Champignons :* Coryneum beijerinckii *Oud.,* Fusicoccum amygdali *Del.,* Cytospora leucostoma *(Pers.) Sacc. et* Stereum purpureum Note (*) de M. **Christian Grosclaude**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les quatre Champignons : *Coryneum beijerinckii* Oud., *Fusicoccum amygdali* Del., *Cytospora leucostoma* (Pers.) Sacc. et *Stereum purpureum* Pers. sont classés suivant leur sensibilité à l'acide indole-β-acétique incorporé au milieu de culture. Un rapprochement est suggéré entre ce caractère et la biologie propre de chaque Champignon.

Il n'existe encore qu'un petit nombre de travaux (1) concernant l'action des auxines sur la croissance des Champignons. Dans la grande majorité des cas, les Champignons ne réagissent qu'à des doses relativement élevées de ces substances; on observe alors le plus souvent un retard dans la croissance.

Les études que nous avons faites dans ce domaine confirment ces résultats, mais elles permettent, en outre, de mettre en évidence des différences importantes de sensibilité à l'acide indole-acétique.

Les organismes utilisés pour ces expériences, bien qu'appartenant à des groupes différents, ont été choisis parce que tous sont susceptibles de végéter sur un hôte commun, le Pêcher (*Prunus persica* Stokes).

On sait que le *Coryneum beijerinckii* est un parasite virulent de cet arbre. Il s'attaque aux organes jeunes, fruits, feuilles, rameaux en croissance.

Le *Fusicoccum amygdali* est également un parasite virulent du Pêcher; on le trouve principalement sur les jeunes rameaux de l'année où il pénètre à la faveur de blessures (cicatrices foliaires).

Le *Cytospora leucostoma*, par contre, est un parasite de faiblesse. Il attaque aussi de jeunes rameaux, mais seulement si ceux-ci sont moribonds ou déjà envahis par un autre parasite. C'est ainsi qu'il succède fréquemment aux attaques du *F. amygdali*.

Le *Stereum purpureum*, enfin, est un Champignon lignicole, saprophyte banal des bois abattus. Ce n'est que dans certaines circonstances favorables encore mal précisées qu'il peut envahir des arbres vivants et se comporter en parasite (maladie du « plomb »). Mais, même dans ce cas, le Champignon ne se développe jamais dans les jeunes rameaux : il végète dans les troncs, les racines ou les grosses branches des sujets atteints. De plus, son activité parasitaire est soumise à une certaine périodicité, dépendant moins des conditions climatiques que de l'hôte lui-même [2].

Technique. — Dans nos essais, l'acide indole-acétique (A. I. A.) était incorporé à un milieu nutritif tamponné, suivant la formule de R. R. Richards [3]. A ce milieu était ajouté 5 g/l d'extrait de malt, ainsi que de la gélose. Le tout était stérilisé à l'autoclave sans dépasser 105° C, pendant 20 mn.

Suivant les expériences, le milieu était réparti soit en boîtes de Pétri, soit en tubes inclinés. L'incubation avait lieu à 23° C à l'obscurité complète.

Les notations concernaient la croissance linéaire des colonies entre le troisième et le septième jour après l'inoculation. Nous avons essayé les doses 0, 0,1, 1, 2, 10, 20, 100, 200 1000 et 2 000 mg d'acide indole-acétique par litre de solution nutritive. Dans chaque cas, le résultat exprimait le pourcentage d'accroissement par rapport au témoin zéro.

Résultats. — Aux doses faibles 0,1, 1 et 2 mg/l, nous n'avons pas pu mettre en évidence une action vraiment significative du produit.

Aux doses très fortes, 1000 mg/l et au-dessus, toute croissance est pratiquement impossible.

Les différences entre les Champignons s'observent pour les doses moyennes, de 10 à 200 mg/l.

a. C. beijerinckii. — La croissance relativement lente de ce Champignon sur le milieu employé a rendu difficile les comparaisons numériques précises.

Cependant, on remarque que l'inhibition de croissance ne se manifeste qu'au-dessus de 100 mg/l d'acide indole-acétique.

b. F. amygdali. — Moins tolérant que le précédent, la dose de 100 mg/l peut abaisser la croissance de ce Champignon jusqu'à 75 et même 44 % du témoin, suivant les souches ou les conditions de l'expérience. La dose de 10 mg/l n'a aucun effet inhibiteur.

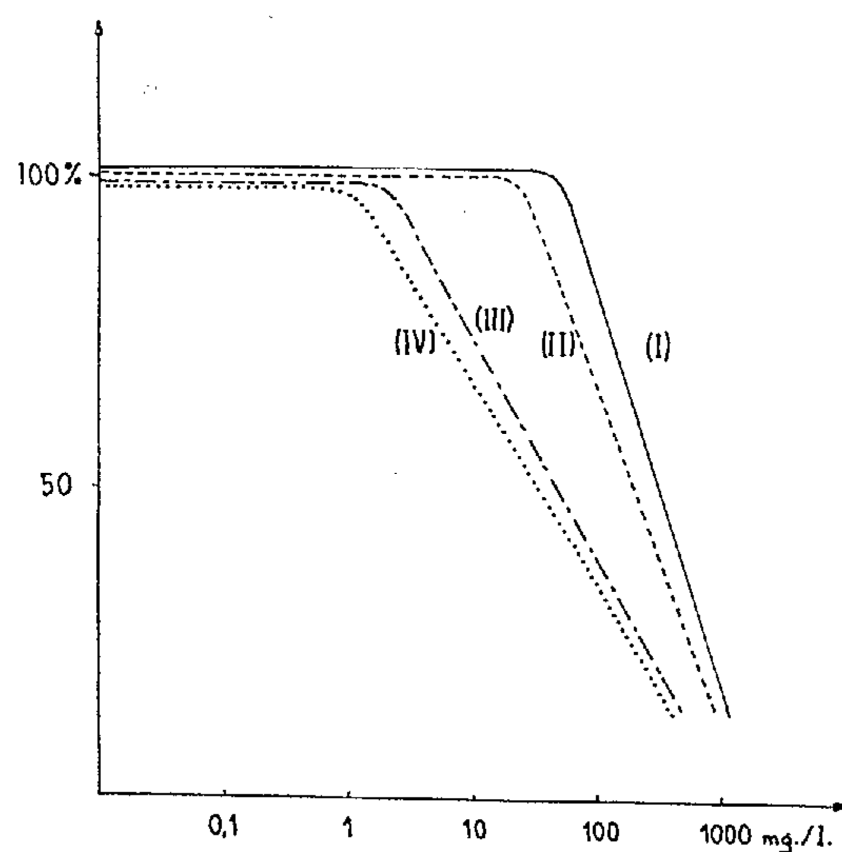
c. C. leucostoma. — Ce Champignon est déjà sensible à la dose de 10 mg/l pour laquelle la croissance n'est plus que de 70 à 80 % du témoin. A 100 mg/l, ce résultat s'accentue.

d. S. purpureum. — Cet organisme est encore plus sensible que le précédent à la dose de 10 mg/l. A 100 mg/l la croissance n'atteint plus que 25 et même 9 % du témoin.

Sans accorder aux nombres une valeur trop absolue, on peut conclure en disant qu'il existe pour chacun des quatre Champignons étudiés un seuil de sensibilité à l'acide indole-acétique au-delà, duquel se manifeste une réduction de la croissance du mycélium. Ces seuils se situent approximativement :

pour *C. beijerinckii* au-delà de 100 mg/l
» *F. amygdali* » 10 »
» *C. leucostoma* }
» *S. purpureum* } » 1 »

La courbe suivante schématise ces résultats :



Action de l'acide-β-indole-acétique sur la croissance de divers Champignons.
En abscisses : concentration de l'A. I. A. en milligrammes par litre de milieu nutritif.
En ordonnées : croissance par rapport au témoin sans A. I. A.
(I) *Coryneum beijerinckii;*
(II) *Fusicoccum amygdali;*
(III) *Cytospora leucostoma;*
(IV) *Stereum purpureum.*

On peut ainsi classer dans l'ordre ci-dessus les Champignons par ordre de sensibilité croissante à l'acide indole-acétique. Sans généraliser ni tirer de conclusions prématurées, il est intéressant, pensons-nous, de rapprocher ce classement de celui figurant en tête de cette Note et basé sur d'autres caractères biologiques.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) J. Berducou, *Ann. Éc. Sup. Agron., Fac. Sc. Toulouse*, 4, II, 1956. (Bibl.)

(2) J. Grosjean, *Tijdschr. plantenziekten*, 62, n° 5, 1956, p. 226-235.

(3) R. R. Richards, *The Botanical Gaz.*, 110, 1949, p. 523-550.

(Laboratoire de Biologie végétale, Faculté des Sciences, Bordeaux.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude des pertes d'eau par les voies cutanée et respiratoire du Rat blanc non anesthésié, placé dans une atmosphère sèche normale et dans une atmosphère sèche renfermant* 10 % *de gaz carbonique.* Note de MM. **Maurice Stuppel** et **Jean-Pierre Geloso**, présentée par M. Léon Binet.

Dans une atmosphère sèche contenant 10 % de gaz carbonique, le maximum d'élimination aqueuse, respiratoire et cutanée, apparaît pour des températures plus basses que dans une atmosphère normale. Ces résultats permettent l'explication de l'hyperthermie précoce observée en atmosphère carbonique chaude.

La littérature ne rapporte, à notre connaissance, qu'une série de cinq déterminations des pertes d'eau par les voies cutanée (1) et respiratoire du Rat blanc non anesthésié placé dans une atmosphère à température de 23 à 25° C et à humidité relative de 46 à 50 % (2). Ayant constaté que l'hypercarboxie diminuait la résistance du Rat à la chaleur (3), nous avons étudié ces deux modes d'élimination de l'eau dans des atmosphères sèches normales et dans des atmosphères sèches renfermant 10 % de gaz carbonique, pour voir s'il existait une relation entre les troubles constatés de la thermorégulation et le métabolisme hydrique.

Technique. — Une quarantaine d'expériences ont été effectuées sur 14 rats mâles de souche Wistar, pesant en moyenne 189 ± 12 g. Chaque animal, privé d'eau et de nourriture depuis 18 h, est placé dans un bocal en verre immergé dans un bain à température constante. Une collerette de caoutchouc, fixée sur le cou du Rat, sépare le récipient en deux compartiments étanches, l'un renfermant la tête (circuit « tête »), l'autre le reste du corps (circuit « dos »).

On fait circuler dans chaque compartiment un mélange gazeux préalablement desséché, renfermant, soit 33 % d'oxygène et 67 % d'azote,

soit 10 % de gaz carbonique, 33 % d'oxygène et 57 % d'azote (débit de 600 ml à l'heure).

La vapeur d'eau éliminée par l'animal est recueillie, au fur et à mesure de sa formation, sur des absorbeurs à gel de silice préalablement tarés. L'augmentation de poids des absorbeurs en fin d'expérience ne correspond aux pertes d'eau respiratoires pour le circuit « tête » et aux pertes d'eau cutanées pour le circuit « dos » qu'après certaines corrections. En effet, il faut tenir compte de la fixation du gaz carbonique par le gel de silice qui est, dans nos conditions expérimentales, proportionnelle à la teneur en gaz carbonique du mélange étudié. De plus, pour obtenir l'eau éliminée par les voies respiratoires, il faut, de l'eau recueillie dans le circuit « tête », retrancher celle provenant de la transpiration de la tête. Pour cette correction, la tête représentant le 1/8e du poids du corps, on a estimé que sa surface correspondait à $(1/8)^{2/3}$ de la surface corporelle.

La perte d'eau totale a été simultanément déterminée par pesée du Rat avant et après sa mise dans le récipient. L'étanchéité des deux compartiments a été contrôlée par l'analyse des teneurs en gaz carbonique et en oxygène de chaque circuit au début et en fin d'expérimentation. Les expériences ont duré 1 h pour diverses températures ambiantes comprises entre 16 et 38° C.

Nous avons, d'autre part, compté le rythme respiratoire-minute des rats et mesuré leurs températures coliques profondes au début et en fin d'expérience.

Étant donné le continuel passage de l'air sur les gels absorbeurs, on peut supposer que, dans toutes ces expériences, l'état de l'atmosphère environnant le Rat était voisin de la siccité.

Résultats. — Les figures 1 et 2 représentent les pertes horaires d'eau totale en milligrammes par 100 g de poids corporel ainsi que leur répartition par les voies pulmonaire et cutanée en fonction de la température ambiante « sèche ».

1. *Atmosphère normale* (*fig.* 1). — L'élimination hydrique augmente brusquement au-dessus de 33° C principalement par accroissement de la transpiration. La température colique profonde reste inchangée pour une exposition de 1 h à une température « sèche » de 35° C. Au-dessus de cette température, l'hyperthermie apparaît : elle est de + 4° C pour un séjour de 1 h à 37,5° C. Une légère polypnée thermique est également observée au-dessus de 35° C, la fréquence respiratoire passant de 90 à 130 respirations par minute.

2. *Atmosphère carbonique* (*fig.* 2). — Entre 16 et 25° C, les pertes d'eau et leur répartition pulmonaire et cutanée sont les mêmes que dans l'atmosphère normale précédente. Au-dessus de 26° C, l'élimination aqueuse par voie cutanée et respiratoire augmente jusqu'aux environs de 33,5° C, puis

décroît pour des températures plus élevées. Les animaux deviennent hyperthermiques quand la température ambiante « sèche » dépasse 31° C. L'élévation colique horaire est respectivement de + 2° C pour 33° C et de + 3° C pour 35° C. Dans les mêmes conditions, le rythme respiratoire est de l'ordre de 130 respirations par minute.

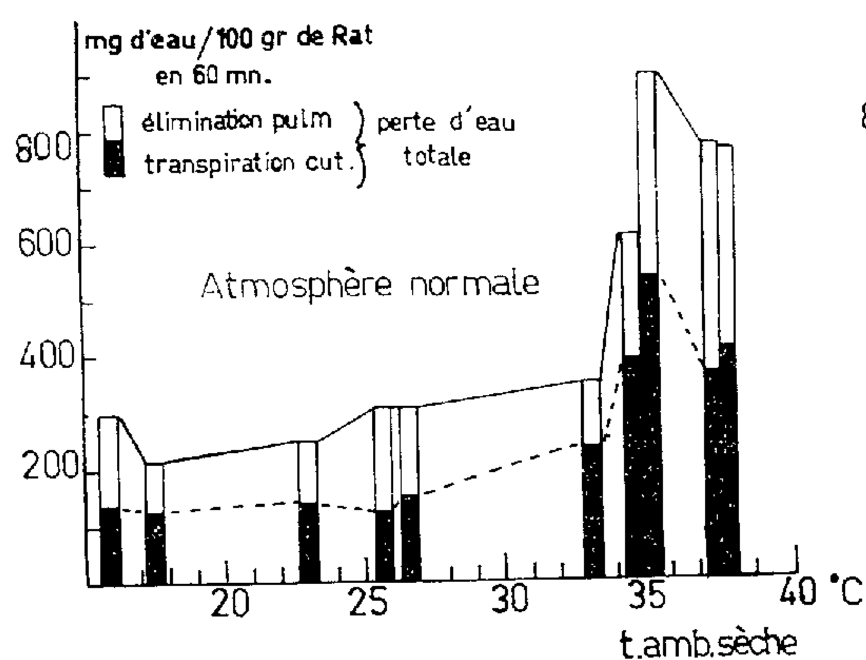


Fig. 1.

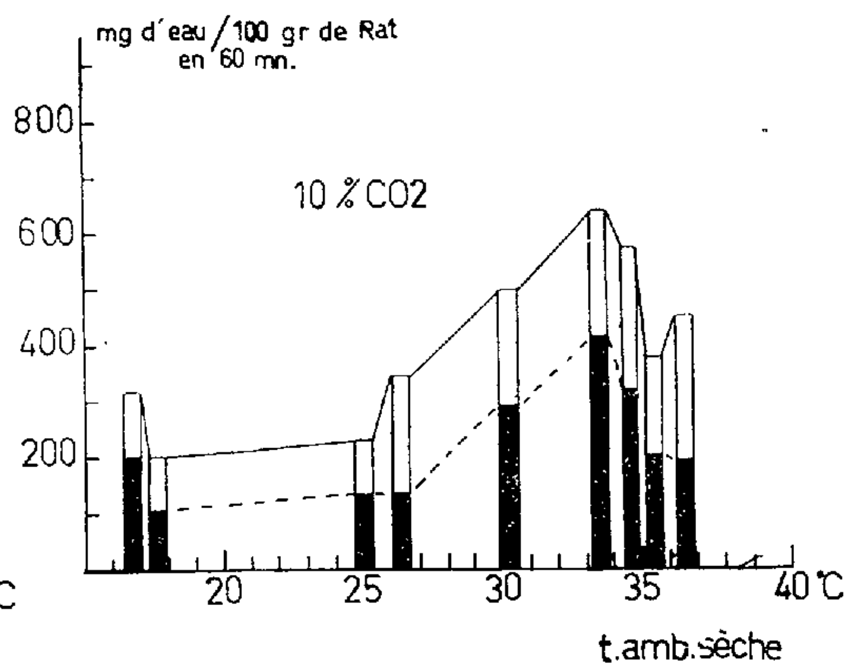


Fig. 2.

En conclusion, la présence de gaz carbonique dans une atmosphère chaude provoque :

a. Un accroissement de l'élimination de l'eau à des températures « sèches » comprises entre 26 et 33° C;

b. Une diminution de l'élimination de l'eau lorsque la température « sèche » dépasse 33,5° C;

c. Une hyperthermie pour des températures supérieures à 30° C.

Par contre, il ne semble pas y avoir, malgré la polypnée hypercapnique, de modifications importantes de la répartition de l'eau éliminée par la voie cutanée et la voie pulmonaire. Dans nos conditions expérimentales, le rapport entre l'eau éliminée par la voie cutanée et l'eau totale éliminée, qui est de 53 %, n'est pas modifié par l'adjonction de gaz carbonique.

Ces résultats permettent d'expliquer que le « coup de chaleur » est plus précocement observé chez le Rat non anesthésié en atmosphère carbonique qu'en atmosphère normale (²).

(¹) L'examen histologique de la peau du Rat blanc ne révélant que la présence d'un nombre très réduit ou même l'absence de glandes sudoripares [(³) et (⁴)], l'élimination cutanée d'eau chez cet animal est donc une perspiration insensible.

(²) D. M. Tennent, *Amer. J. Physiol.*, 145, 1945, p. 436.

(³) M. Stupfel, P. Servant et J.-M. Jouany, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1337.

(⁴) E. Hieronymi, *in* R. Jaffe, *Anatomie und Pathologie*, Julius Springer, Berlin, 1931.

(Laboratoire Central de Physiologie de l'Armée, Val-de-Grâce.)

BIOLOGIE ANIMALE. — *Les stimulus nerveux mammaires sont-ils nécessaires à l'entretien de la lactation chez la Chèvre?* Note (*) de MM. **Robert Denamur** et **Jack Martinet**, présentée par M. Clément Bressou.

Les conceptions actuelles des mécanismes physiologiques de l'entretien de la lactation reposent essentiellement sur les travaux fondamentaux de Selye (1) chez la Ratte et d'Ely et Petersen (2) chez la Vache. Le premier auteur a montré l'influence des réflexes neuro-endocriniens sur les phénomènes sécrétoires mammaires; les seconds, l'existence de réflexes neuro-endocriniens provoquant l'éjection du lait des alvéoles. Ainsi, il est classiquement admis que les influx nerveux prenant naissance dans la glande mammaire au moment de la succion ou de la traite, sont indispensables au maintien des sécrétions hormonales anté- et post-hypophysaires qui conditionnent l'entretien de la lactation.

La nécessité du chaînon nerveux ascendant de ces réflexes neuro-endocriniens a été nettement démontrée chez la Ratte par Ingelbrecht (2) et Eayrs et Baddeley (4) : la section de la moelle épinière entraîne toujours l'arrêt de la lactation, puis l'involution des glandes dénervées. Cependant, dans deux publications précédentes, nous (5), (6) avons pu montrer chez les Ovins et les Caprins que l'interruption des liaisons nerveuses entre la mamelle et l'hypophyse, par section des nerfs lombaires (1re, 2e, 3e, 4e paires), du nerf périnéal et sympathectomie lombaire bilatérale, n'empêche pas une lactation importante de s'établir et de se prolonger plusieurs semaines. Ces résultats semblent indiquer que les effets de la suppression de l'arc nerveux sont différents chez la Ratte de ceux produits chez les Ovins et les Caprins. Nos observations conduisant à des conclusions non conformes aux théories classiques de l'entretien de la lactation, il nous a paru indispensable de confirmer nos travaux antérieurs à l'aide de schémas expérimentaux différents. Dans cette Note, nous résumons les résultats ayant trait à l'établissement et à l'entretien de la lactation chez des chèvres ayant subi les dénervations suivantes :

— Au cours du dernier mois de la gestation, la mamelle a été séparée entièrement du reste du corps sur sept chèvres primipares. Les nerfs ont été isolés, sectionnés et le bout central de chaque nerf ligaturé. Tous les vaisseaux furent coupés, sauf l'artère et la veine inguinales sur lesquelles on a pratiqué une sympathectomie périvasculaire suivie d'un badigeonnage prolongé à l'alcool absolu. La glande a été remise en place, la cicatrisation a été relativement rapide (8 à 15 jours).

— Un décollement mammaire identique à celui décrit ci-dessus a été pratiqué sur quatre chèvres primipares qui ont, en outre, subi les opéra-

tions suivantes : section par radicotomie sensitive des 12e, 13e paires de nerfs dorsaux et 5e paire de nerfs lombaires, section des racines motrices et sensitives des 1re, 2e, 3e, 4e paires de nerfs lombaires et du nerf périnéal.

— Un décollement mammaire unilatéral a été pratiqué sur quatre chèvres primipares.

Les tests suivants nous ont permis de vérifier l'absence d'innervation :

— Des stimulations thermiques, électriques, douloureuses, pratiquées sur la surface ou dans la profondeur de la glande mammaire ne sont pas perçues par les animaux des groupes I et II et du côté dénervé par les animaux du groupe III.

— Le massage mammaire n'induit pas le réflexe d'éjection du lait enregistré par les variations de la pression intramammaire.

— Le massage de la mamelle déconnectée ne permet pas d'obtenir le réflexe de rumination qui est associé au réflexe d'éjection chez la Chèvre normale comme l'a montré Gratchev (7).

Nous ne rapportons que les résultats obtenus au cours des 15 premières semaines de lactation, car Tverskoy (8) a montré que le nerf périnéal commence à régénérer à la fin du troisième mois post-opératoire.

1° Les quantités de lait sécrété par les animaux opérés sont relativement importantes, quoique inférieures à celles des animaux témoins.

	Animaux normaux.	Groupe I.	Groupe II.	Groupe III.
1re expérience	95 221 ml	59 425 ml	56 765 ml	62 120 ml
2e expérience	149 009 ml	91 023 ml	–	106 557 ml

Les animaux des groupes I et II ont une courbe de lactation qui ne présente pas de maximum vers le 30e jour de lactation, comme on le constate sur les animaux normaux; leur production se maintient pendant trois mois à un niveau à peu près constant. Les animaux du groupe III, par contre, ont un maximum de production déplacé vers le 50e jour de lactation. Les plus faibles quantités de lait produites, ainsi que les modifications de la courbe de lactation des animaux opérés, ne nous paraissent pas dues à une modification du débit sanguin mammaire, car les animaux du groupe III ont une production équivalente du côté dénervé et du côté normal.

2° L'étude de l'évolution au cours de la lactation, des taux de matière grasse et de matière sèche du lait des animaux du groupe I montre que ces constituants présentent des évolutions parallèles à celles des animaux témoins. Les teneurs en matière grasse, matière sèche, très élevées au début de la lactation, décroissent jusqu'à un minimum, puis commencent à augmenter à la fin du deuxième mois. Cette constatation est importante, car elle indique que les mécanismes physiologiques qui commandent

l'évolution de la composition du lait sécrété au cours de la lactation ne sont pas modifiés par la dénervation.

3° Les analyses chimiques (faites au cours du troisième mois de la lactation) révèlent que l'azote total, l'azote caséinique, la matière grasse, la matière sèche, le lactose, sont significativement supérieurs dans le lait des animaux opérés; par contre, le phosphore total, le phosphore acido-soluble total, le phosphore minéral, l'azote acido-soluble, le calcium, ne présentent pas de différences significatives. Les modifications enregistrées dans les teneurs des différents constituants analysés doivent être la conséquence des différences de production laitière entre les animaux opérés et les animaux témoins. Il existe, en effet, une relation inverse entre les quantités de lait sécrété et les teneurs moyennes des principaux constituants.

Nos résultats nous permettent d'affirmer que le réflexe d'éjection n'est pas indispensable à l'entretien de la lactation chez la Chèvre. Le facteur physiologique qui provoque normalement la contraction des cellules myoépithéliales est l'ocytocine post-hypophysaire, libérée dans le courant sanguin sous l'action des stimulus nerveux mammaires. Cependant, des stimulus électriques, mécaniques [Cross (9); Linzell (10)] peuvent également induire la contraction des cellules myoépithéliales. Il est vraisemblable que les stimulus mécaniques résultant du massage mammaire vigoureux, sont capables de provoquer un certain taux de contraction des cellules myoépithéliales. Ces observations confirment donc nos travaux antérieurs; en outre, Tsakhaev (11), après section des faisceaux postérieurs de la moelle épinière d'une Chèvre et Tverskoy (8), après décollement de la mamelle de deux Chèvres, ont pu également supprimer le réflexe d'éjection sans entraîner un arrêt de la lactation. Nos expériences montrent également que les phénomènes sécrétoires des cellules épithéliales mammaires, n'ont pas été interrompus par la suppression des réflexes neuro-endocriniens à point de départ mammaire. Il en résulte que, contrairement à la théorie classique de l'entretien de la lactation, une importante activité lactogène de l'anté-hypophyse est possible en l'absence des stimulus nerveux mammaires chez la Chèvre.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) H. Selye, *Amer. J. Physiol.*, 107, 1934, p. 535.
(2) F. Ely et W. E. Petersen, *J. Dairy Science*, 24, 1941, p. 211.
(3) P. Ingelbrecht, *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 1369.
(4) J. T. Eayrs et R. M. Baddeley, *J. Anatom.*, 90, 1956, p. 161.
(5) R. Denamur et J. Martinet, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 833.
(6) R. Denamur et J. Martinet, *Ann. Nutrition et Alimentation*, 12, 1958, p. 38.
(7) I. I. Gratchev, *Dok. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 84, 1952, p. 397.
(8) G. B. Tverskoy, *Rev. Biol. Gen., U. R. S. S.*, 18, 1957, p. 169.
(9) B. A. Cross, *Nature*, London, 173, 1954 *a*, p. 450.

([10]) J. L. LINZELL, *J. Physiol.*, 130, 1955, p. 257.
([11]) G. A. TSAKHAEV, *Dok. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 93, 1953, p. 941.

(*Station de Physiologie animale, Institut National de la Recherche agronomique, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude des esters de cholestérol et des glycérides de la lymphe chez le Rat en fonction des lipides du régime.* Note de Mme **JACQUELINE CLÉMENT**, M. **GUY CLÉMENT** et Mlle **GISÈLE BRASSEUL**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans un régime contenant du cholestérol, les graisses désaturées augmentent davantage le taux des esters de cholestérol de la lymphe que les graisses saturées. Mais, quelle que soit la nature des acides gras de la graisse ingérée, ces esters sont relativement saturés par rapport aux glycérides de la lymphe.

Un grand nombre d'observations cliniques ou nutritionnelles suggèrent que les taux des lipides et du cholestérol sériques pourraient être en relation avec l'apport alimentaire en acides gras (A. G.) désaturés. On sait aussi que dans le sérum normal, 50 % environ des acides gras qui estérifient le cholestérol sont constitués par de l'acide linoléique. Aucune étude détaillée, par contre, n'a été faite au stade de la digestion et de la résorption; on ne connaît pas l'influence de l'ingestion simultanée de graisses diversement saturées et de cholestérol sur le taux et la nature des esters de cholestérol de la lymphe (E. C.); c'est ce problème que nous nous proposons d'étudier.

Nous avons effectué des fistules lymphatiques permanentes du canal thoracique chez des Rats soumis à un régime contenant 15 % de graisses diversement saturées : huile de noix, trioléine et saindoux (indice d'iode des A. G., 139, 87 et 53 respectivement) ou les acides gras issus de ces graisses par hydrolyse chimique; on ajoute ou non du cholestérol (5%). La lymphe est recueillie à 0° C aussi longtemps que l'animal s'alimente normalement et conserve un bon état général (de quelques heures à quatre jours). Les lipides sont extraits à l'alcool chaud : les phospholipides étant écartés, on sépare les E. C. des glycérides (G.) par chromatographie sur alumine ([1]). On dose les quantités d'E. C. et de G. obtenues et on détermine dans certains cas, la composition en acides gras des E. C. et du mélange E.C.+G. par spectrophotométrie ultraviolette après isomérisation alcaline.

Taux des esters de cholestérol dans la lymphe. — Les colonnes figurant sur le schéma représentent les pourcentages d'E. C. (moyennes obtenues sur 5 ou 6 échantillons) par rapport aux lipides totaux en fonction des diverses graisses administrées.

En l'absence de cholestérol dans le régime, le taux des E. C. de la lymphe

est très faible (0,5 à 2,8 %), il est toutefois un peu plus élevé avec les graisses saturées (saindoux). L'adjonction de cholestérol au régime augmente ce taux, en particulier lorsque le régime contient des graisses désaturées : × 2 avec le saindoux, × 10 avec la trioléine, × 12 avec l'huile de noix. Le fait de remplacer dans le régime les glycérides par les A. G. qui les constituent, modifie peu les résultats.

Dans tous les cas, le taux des E. C. est toujours nettement inférieur à celui des glycérides, environ 10 fois moindre.

Composition en A. G. des glycérides et esters de cholestérol de la lymphe en fonction de la nature des lipides du régime.

Nature des lipides du régime.	Glycérides						Esters de cholestérol					
	I. I. (*).	C_4.	C_3.	C_2.	Acide oléique.	Acides saturés.	I. I.	C_4.	C_3.	C_2.	Acide oléique.	Acides saturés.
Acide oléique...	76,3	0,5	2,5	9,1	56,9	31,0	60,0	0,0	2,5	9,5	39,9	48,1
Acide oléique + cholestérol...	77,6	0,6	1,1	12,2	55,0	31,1	65,2	0,0	1,0	20,3	28,6	50,1
Trioléine + cholestérol...	80,0	traces	3,3	11,9	54,8	30,0	58,3	0,0	2,2	14,4	28,6	52,3
A. G. libres de saindoux + cholestérol...	68,8	1,2	1,0	8,1	52,5	37,2	64,7	traces	traces	4,0	63,9	32,1
A. G. libres de l'huile de noix + cholestérol...	124,5	traces	10,3	32,1	42,7	14,9	79,5	0,1	0,9	16,8	51,3	30,9
Huile de noix + cholestérol...	124,1	traces	11,2	33,3	37,0	28,5	78,5	0,0	0,8	23,3	37,9	38,0

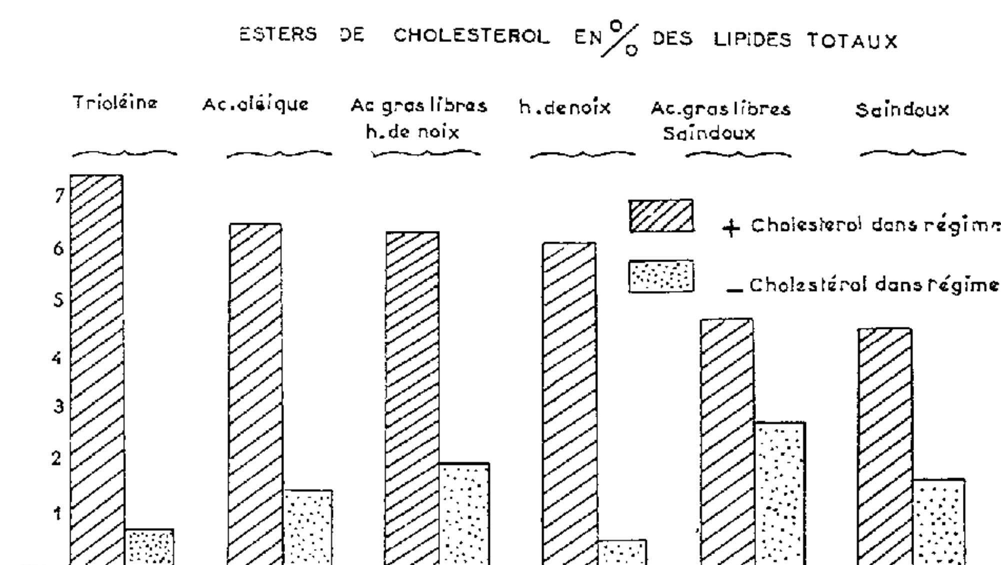
(*) I. I., indice d'iode des acides gras.

Le degré de désaturation des G. est nettement influencé par celui des graisses du régime, les valeurs les plus basses sont obtenues avec le saindoux, les plus élevées avec l'huile de noix. L'indice d'iode des E. C., par contre, varie relativement peu; il est toujours inférieur à celui des G. Les E. C. contiennent toujours une proportion plus élevée d'A. G. saturés que les G.

Avec le régime contenant cholestérol et A. G. de saindoux, les E. C. de la lymphe ont une teneur particulièrement élevée en acide oléique. Après administration d'huile de noix et de cholestérol, la composition en A. G. des G. et E. C. de la lymphe diffère sensiblement par le taux des triènes : présents à l'état de traces dans les E. C., ils représentent 10,3 % des A. G. des G. Quand le régime contient un seul type d'A. G. (acide oléique) sous forme libre ou estérifiée, en présence ou non de cholestérol, on trouve dans la lymphe à côté de cet acide d'autres A. G., saturés ou désaturés, dans la proportion de 40 % pour les G. et de 60 % pour les E. C.

Des recherches basées sur des bilans digestifs [2], [3] ont déjà montré

que l'absorption intestinale du cholestérol est plus importante si le régime comporte acide oléique ou graisses désaturées; nos résultats prouvent qu'effectivement le taux des E. C. dans la lymphe est plus élevé dans ces cas. On pourrait supposer que les A. G. désaturés favorisent l'estérification du cholestérol et par là même, son absorption. En effet, l'estérification *in vitro* du cholestérol, en présence de cholestérolestérase pancréatique, se fait de préférence avec les A. G. désaturés ([4]), ([5]). Mais, fait curieux, montré ici pour la première fois, les E. C. de la lymphe sont relativement saturés et leur composition en A. G. est peu influencée par la nature des graisses administrées, contrairement à ce qu'on constate pour les G.



Si l'on admet que les E. C. présents dans la lymphe thoracique sont principalement d'origine intestinale ([6]) il n'y aurait pas seulement répartition des A. G. ingérés entre les divers constituants lipidiques selon l'affinité des enzymes d'estérification et d'hydrolyse mis en jeu, mais les phénomènes seraient plus complexes. En effet, la constatation d'une « apparente dilution » de l'acide oléique dans les lipides de la lymphe, principalement dans les E. C., lorsque cet A. G. est administré seul dans le régime, donne à penser qu'il a subi des transformations métaboliques ou bien que des A. G. d'origine endogène sont intervenus.

Nos expériences montrent donc la complexité des interrelations métaboliques entre le cholestérol et les A. G. : en effet, s'il est généralement admis que les A. G. désaturés du régime font baisser le taux du cholestérol sérique, nous constatons un phénomène inverse au niveau de la lymphe; de même si le degré de désaturation des E. C. du sérum est élevé, celui des E. C. de la lymphe est par contre, relativement bas. Il serait intéressant de suivre le sort des molécules d'E. C. de la lymphe, de voir en particulier quelles relations métaboliques les unissent à ceux du foie et du sang, ces données permettraient sans doute de mieux comprendre l'influence des lipides du régime sur les lipides sanguins chez le sujet normal ou athéromateux.

(1) G. Clément, J. Clément et A. Louédec, *Arch. Sc. Physiol.*, 8, 1955, p. 233-250.
(2) K. S. Kim et A. C. Ivy, *Amer. J. Physiol.*, 171, 1952, p. 302-318.
(3) A. Pihl, *Acta Physiol. Scand.*, 34, 1955, p. 197-205.
(4) L. Swell, D. F. Flick, H. Field Jr. et C. R. Treadwell, *Amer. J. Physiol.*, 180, 1955, p. 124-128.
(5) G. Clément et J. Clément, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 336-339.
(6) B. Morris, *Quat. J. Physiol.*, 41, 1956, p. 318.

(*Centre de Physiologie et Biochimie cellulaires, 16 bis, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique en fonction de l'alimentation azotée des levures.* Note (*) de MM. **Jean Ribéreau-Gayon**, **Émile Peynaud** et **Guy Guimberteau**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Lorsqu'on provoque la fermentation d'un milieu sucré de composition simple, contenant aux doses optimales tous les éléments et facteurs de croissance nécessaires au développement des levures, en leur offrant des régimes azotés de composition différente, on observe que la formation des produits secondaires est très variable suivant la nature de l'aliment azoté. La répartition quantitative des divers produits secondaires — d'une part glycérol (g), d'autre part acide acétique (a), acide succinique (s), butanediol-2.3 (b), éthanal libre (h) — est profondément modifiée, le bilan de ces produits restant cependant correct. Nous rappelons que ce bilan s'appuie sur le fait que, dans une fermentation strictement anaérobie ou avec des levures peu oxydatives, les produits secondaires sont issus de l'acide pyruvique de la fermentation glycéropyruvique de Neuberg et constituent en conséquence la contrepartie du glycérol; ce bilan se formule de la façon suivante en affectant chaque produit secondaire d'un coefficient tiré de l'équation chimique supposée de sa formation : $2a + 5s + b + h = \Sigma \leqq g$. Cette relation, d'abord hypothétique, a donné lieu à un très grand nombre de vérifications quantitatives (1) et les limites entre lesquelles elle reste valable ont été définies (2); elle est une vérification quantitative de l'équation de Neuberg.

Le tableau rassemble les résultats analytiques les plus caractéristiques obtenus dans la fermentation anaérobie de 100 g de saccharose par une souche de *Saccharomyces ellipsoideus* en présence, individuellement ou simultanément, de onze aminoacides différents ou de sels ammoniacaux; les chiffres sont des millimolécules par litre. Le sulfate d'ammonium et les acides aminés étaient introduits à la dose de 2 g/l.

Les fermentations avec la thréonine, la leucine, l'isoleucine, la phénylalanine, la méthionine, l'histidine, le tryptophane conduisent exactement

aux mêmes résultats que ceux indiqués pour l'asparagine. La formation des produits secondaires est avec ces aminoacides très faible : une proportion de 5 % seulement du sucre subit alors la fermentation glycéropyruvique au lieu de 8 à 13 % dans les fermentations normales. Les autres sources azotées étudiées augmentent plus ou moins ce taux, ce qui se traduit par la formation de davantage de glycérol et par une production plus forte de l'un ou de l'autre des produits secondaires. Lorsque la valine est seule utilisée, il se forme davantage d'acide acétique qu'avec les aminoacides précédents. Il en est de même avec l'arginine, qui laisse également davantage d'éthanal libre dans le milieu et augmente fortement le taux de butanediol-2.3. La cystine permet aux levures d'accroître à la fois la formation d'acide acétique et d'acide succinique. Enfin l'utilisation d'azote ammoniacal, substance azotée la plus assimilable par les levures, augmente toujours beaucoup l'acide acétique et le butanediol-2.3. Tout se passe comme si les substances azotées les plus efficaces pour le développement des levures permettaient en même temps la formation la plus importante de produits secondaires. Ce comportement s'explique aisément : on peut penser qu'une certaine richesse, qualitative et quantitative, en substances azotées est une des conditions requises pour la formation optimale des enzymes qui sont à l'origine des réactions de formation des produits secondaires. Nous avions déjà montré que la présence de facteurs de croissance (vitamines) est nécessaire à la synthèse des enzymes impliquées dans ces réactions et que leur carence se traduit, comme celle des aminoacides, par des perturbations profondes dans la formation des produits secondaires ([3]).

Substances azotées du milieu de fermentation :	*g.*	*a.*	*s.*	*b.*	*h.*	Σ.	$\frac{\Sigma}{g}$.
Asparagine	29	3,0	3,7	1,6	3,0	29	1,00
Valine	35	6,2	3,8	1,8	2,2	35	1,00
Arginine	40	5,3	3,8	4,2	5,7	39	0,97
Cystine	43	5,2	5,5	1,8	2,7	42	0,97
Sulfate d'ammonium	50	10,3	3,5	5,0	4,6	48	0,96
Onze acides aminés	57	10,2	6,2	2,0	2,8	56	0,97
Onze acides aminés + sulfate d'ammonium	57	13,7	4,0	5,6	1,8	55	0,96

On observe ainsi que l'arginine, l'azote ammoniacal jouent un rôle essentiel dans la synthèse acétoïnique, tandis que la cystéine et le mélange complet des acides aminés assurent une formation plus importante d'acide succinique. Le taux d'acide acétique est élevé pour le mélange d'acides aminés, surtout en présence de sulfate d'ammonium.

En résumé, nos résultats analytiques montrent une relation très nette

entre la formation des produits secondaires de la fermentation alcoolique et la nature de l'alimentation azotée fournie aux levures. Ce sont les formes les plus assimilables qui donnent généralement les taux les plus élevés de ces produits parce qu'en même temps qu'une bonne croissance des levures, et certainement pour les mêmes raisons, ils assurent un équipement enzymatique complet des cellules. D'une façon plus précise, nous montrons que les taux des produits formés sont en relation avec la nature des aminoacides présents, ce qui permet de prévoir dans quelles réactions et dans la formation de quelles enzymes ces divers aminoacides sont impliqués.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) L. Genevois, E. Peynaud et J. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 693; 224, 1947, p. 762 et 1388; 226, 1948, p. 126 et 439; 227, 1948, p. 227; 229, 1949, p. 479 et 777; M. Lafon, *ibid.*, 238, 1954, p. 847.

(2) M. Lafon, *Thèse Sciences*, Bordeaux, 1955.

(3) J. Ribéreau-Gayon, E. Peynaud et M. Lafon, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1549.

(*Station agronomique et œnologique de Bordeaux.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité comparée de l'acide borique et de quelques acides arylboriques pour le Rat et la Souris.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Yvette Gout-Tarbouriech** et M. **Robert Gout**, présentée par M. René Fabre.

La Souris est moins sensible que le Rat à l'injection intrapéritonéale d'acide borique (peu toxique), d'acide phénylborique, d'acide *o*- et *p*-anisyl et d'acide *o*- et *p*-tolylborique. Les acides arylboriques sont faiblement agressifs, à l'exception de l'acide orthotolylborique. Tous les produits essayés ont été administrés en une injection unique, en milieu aqueux isotonique, à pH $\neq$ 8.

L'acide phénylborique et certains de ses dérivés méthylés ou méthoxylés présentent un intérêt biologique multiple (1), (2) qui appelle des déterminations systématiques de toxicité. Nous avons effectué ces déterminations sur des souris blanches (de 20 ± 2 g) et des rats blancs (de 180 à 200 g); les souris provenaient de géniteurs fournis par le Centre de sélection de Gif-sur-Yvette (C. N. R. S.) et les rats appartenaient à l'espèce *Rattus norvegicus* Berkenhout. Les produits essayés ont été injectés par voie intrapéritonéale, en solutions isotoniques ajustées à pH 8 ($\pm$ 0,2) avec de la soude. Les animaux ont été mis en observation pendant 90 jours après l'injection unique de substance, qu'ils recevaient aseptiquement. Les essais, ayant nécessité 1000 souris et 700 rats, ont été poursuivis pendant 18 mois, ce qui a imposé la multiplication des lots témoins et le recours à des animaux issus d'élevages différents (mais relevant de géniteurs initiaux identiques).

Afin de ne pas être privé d'un point de référence pouvant être utile, nous avons également déterminé, suivant le même protocole expérimental, la toxicité de l'acide borique.

L'intoxication par le borate de sodium est silencieuse chez le Rat; elle se caractérise au contraire chez la Souris, surtout aux fortes doses, par des phases d'agitation avec tremblements généralisés, hyperexcitabilité (les yeux sont exorbités), catatonus de la queue; quelques crises toniques peuvent survenir (avec extension forcée des pattes), à ces phases de paralysie spasmodique peuvent s'ajouter des crises motrices (tonneau). Le phénylborate de sodium peut, à la fois chez le Rat et la Souris, déterminer un état pseudocomateux, entrecoupé de tremblements et de soubresauts. Les tolylborate et anisylborate de sodium déterminent une résolution musculaire rapide et complète, la mort survenant en état de paralysie flasque.

Les temps de crise sont régulièrement plus longs pour la Souris que pour le Rat.

Les tableaux I et II réunissent les résultats obtenus (quantités exprimées en grammes par kilogramme d'animal).

TABLEAU I. — *Souris.*

Nature de la substance étudiée.	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
	Dose maximume jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimume toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	temps de crise (jours).
Acide borique	1,00	2,21	3,00	2,10	1,00	15
» phénylborique	0,325	0,542	0,600	0,480	0,325	8
» orthotolylborique	0,288	0,371	0,461	0,302	0,173	8
» paratolylborique	0,425	0,512	0,550	0,495	0,400	8
» orthoanisylborique	0,450	0,575	0,650	0,552	0,400	8
» paraanisylborique	0,650	0,750	0,850	0,710	0,500	15

TABLEAU II. — *Rat.*

Nature de la substance étudiée.	Échéance de 24 h.			Échéances distales.		
	Dose maximume jamais mortelle.	DL 50 (Kaerber et Behrens).	Dose minimume toujours mortelle.	DL 50 limite (indice d'agressivité).	Dose infra-léthale.	Temps de crise (jours).
Acide borique	1,00	1,42	1,80	1,38	1,00	2
» phénylborique	0,200	0,246	0,300	0,235	0,200	2
» orthotolylborique	0,046	0,072	0,092	0,067	0,035	5
» paratolylborique	0,200	0,281	0,400	0,260	0,200	2
» orthoanisylborique	0,200	0,361	0,400	0,351	0,200	4
» paraanisylborique	0,400	0,557	0,650	0,500	0,300	6

Les indices d'agressivité ([3]), exprimés en millimolécules par kilogramme, sont réunis comparativement dans le tableau III.

TABLEAU III.

Indices d'agressivité (en mm par kilogramme).

Substance considérée.	Souris.	Rat.
Acide borique	33,90	22,25
» phénylborique	3,93	1,93
» orthotolylborique	2,22	0,49
» paratolylborique	3,64	1,94
» orthoanisylborique	3,63	2,39
» paraanisylborique	4,67	3,29

Il est permis de déduire des résultats rapportés trois conclusions, dont la validité se limite aux conditions expérimentales adoptées :

1° l'acide borique est relativement peu toxique; 2° l'acide orthotolylborique se distingue par son agressivité, surtout mise en évidence chez le Rat; 3° la Souris est nettement moins sensible que le Rat à tous les dérivés essayés, mais l'ordre d'agressivité de l'ensemble des produits étudiés demeure sensiblement le même pour le Rat et pour la Souris.

Sur un plan plus général, on retiendra que la position ortho conditionne une toxicité plus élevée que la position para pour les acides tolyl- et anisylboriques; cette remarque est à rapprocher des conclusions similaires que nous avons dégagées de l'étude des aldéhydes phtalique, isophtalique et téréphtalique (4) et montre que la prétendue règle de moindre toxicité des dérivés ortho, dans la série de trois isomères disubstitués *o-*, *m-*, *p-*, est loin d'être rigoureuse. On observera également que le pouvoir détoxicant du groupe méthoxy, du reste fort réduit, apparaît pour les deux couples considérés plus accusé en para qu'en ortho.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) F. CAUJOLLE et coll., *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1249; **228**, 1949, p. 1516; **230**, 1950, p. 1101; **231**, 1950, p. 1550.

(2) F. CAUJOLLE et coll., *Bull. Acad. Médecine*, **135**, 1951, p. 314; **138**, 1954, p. 267; **140**, 1956, p. 11.

(3) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Bull. Acad. Médecine*, **141**, 1957, p. 362.

(4) F. CAUJOLLE et coll., *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1933.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1959.

Problèmes et concepts de l'embryologie expérimentale, par Louis Gallien, in *L'Avenir de la science*, nouvelle série, n° 4. Paris, Gallimard, 1958; 1 vol. 23 cm.

Flore du Sahara septentrional et central, par Paul Ozenda. Préface par Henri Humbert. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1958; 1 vol. 24 cm.

Guillaume Grandidier (1873-1957), par Pierre Tardi. Extrait de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour l'An* 1959. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 fasc. 19 cm.

Encyclopédie entomologique. XXXV. *Les Culicides du midi méditerranéen*, par Jean-A. Rioux. Paris, Paul Lechevalier, 1958; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

Notulæ systematicæ. Tome XV, fasc. 3. *Contributions à l'étude de la flore de Madagascar et des Comores*, par Henri Humbert. Paris, Laboratoire de phanérogamie du Muséum national d'histoire naturelle, 1958; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Problèmes d'organisation et de fonctions chez les bactéries et les virus, par Jean Barraud, Nicole Dumas, Paul Giroud, Claude Hannoun, Paul Hauduroy, Pierre Lépine, André-Romain Prévot, Roger Vendrely, publiés sous la direction de J.-André Thomas. *Exposés actuels de biologie cellulaire.* Paris, Masson, 1958; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

60 *years of the Japan Society of mechanical engineers* 1897-1957. Tokyo, 1958; 1 vol. 25,5 cm.

Nuclear explosions and their effects. Revised and enlarged Edition, 1958. Delhi, The Publications Division.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut astronomique de l'Université, *Catalogue général des étoiles variables* (*Obchtchii Katalog peremennykh zvezd*), par B. V. KuKarkin, P. P. Parenago, You I. Efremov, P. N. Kholopov. Tomes I et II. Moscou, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., 1958; 2 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série A. n° 242 : *Aspects de la mathématisation*, par Georges Bouligand. n° 243 : *Une mécanique ondulatoire en mécanique rationnelle*, par Jean Loiseau. n° 244 : *L'épuration extra-rénale*, par Maurice Dérot. n° 245 : *Associations d'organes et de tumeurs en culture* in vitro, par Étienne Wolff. Paris, 4 fasc. 18 cm.

Théorie des graphes et ses applications, par Claude Berge, in *Collection universitaire de mathématiques*. Paris, Dunod, 1958; 1 vol. 25 cm.

Fonctionnement et protection des réseaux de transport d'électricité. Leçons professées à l'École supérieure d'électricité, par PIERRE HENRIET. Préface de M. P. AILLERET. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 24 cm.

École normale supérieure. SÉMINAIRE HENRI CARTAN. 9e année : 1956-1957. *Quelques questions de topologie.* — SÉMINAIRE CLAUDE CHEVALLEY. 2e année : 1958. *Anneaux de Chow et applications.* Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 2 fasc. multicopiés 27 cm.

Faculté des sciences de Paris. SÉMINAIRE DE THÉORIE DU POTENTIEL dirigé par MARCEL BRELOT et GUSTAVE CHOQUET. 1re année : 1957. — SÉMINAIRE PAUL DUBREIL, MARIE-LOUISE DUBREIL-JACOTIN et C. PISOT. 11e année : 1957-1958. *Algèbre et théorie des nombres*, vol. I et II. — SÉMINAIRE DE MÉCANIQUE ANALYTIQUE ET DE MÉCANIQUE CÉLESTE dirigé par MAURICE JANET. 1re année : 1957-1958. — Mathématiques approfondies. 1957-1958. *Fondements de la géométrie algébrique*, par CLAUDE CHEVALLEY. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 5 fasc. 27 cm.

La physique nucléaire au Palais de la Découverte. Paris, Librairie du Palais de la Découverte, 1958; 1 fasc. 15 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. *Catalogue général.* Paris, Blondel La Rougery, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Id. Expéditions antarctiques. Résultats techniques. no S. II. 4. Terre Adélie 1950-1951. *Observations sur la glace de mer*, par FRANÇOIS TABUTEAU. Paris, 1956; 1 fasc. 26,5 cm.

Id. Résultats scientifiques. No S. V. *Les observations météorologiques de Port-Martin en Terre Adélie* 66° 49′ 04″ S-141° 23′ 39″ E-Altitude 14 m. Fasc. IV. *Conditions atmosphériques en surface et en altitude de février* 1950 *à janvier* 1952. *Résultats complémentaires*, par ROBERT LE QUINIO. Paris, Secrétariat d'État aux Travaux publics et à l'Aviation civile. Direction de la Météorologie nationale, 1956; 1 fasc. 31 cm.

Id. Résultats scientifiques. No S. III. 1. *Terre Adélie* 1951-1952. *Astronomie-Géodésie-Cartographie*, par PAUL PERROUD. Paris, Au Siège des Expéditions, 1955; 1 fasc. 31 cm.

Id. Résultats scientifiques. No S. II. 4. *Terre Adélie* 1950-1952. *Marées.* 1re partie. *Observations*, par FRANÇOIS TABUTEAU et MARIO MARRET. 2e partie. *Analyse et discussion des résultats*, par BERTRAND IMBERT. Paris, 1956; 1 vol. 31 cm.

Id. Résultats scientifiques. No S. V. *Les observations météorologiques en Terre Adélie* 1950-1952. *Analyse critique*, par ANDRÉ PRUDHOMME et BERNARD VALTAT. Paris, Secrétariat d'État aux Travaux publics et à l'Aviation civile. Direction de la Météorologie nationale, 1957; 1 vol. 31 cm.

Mesure de température dans l'Ice-Cap du Groenland, par J.-C. HEUBERGER, in Revue *Geofisica Pura e applicata*, Milano, vol. 34, 1956; 1 tirage à part, 24 cm.

Extrait des *Annales de géophysique.* Tome II, no 4, 1955 : *Rapports scientifiques des Expéditions polaires françaises*, no N. IV. I. *Étude microphotographique de brouillards, neige et chasse-neige sur l'Inlandsis groenlandais*, par O. LAUER, P. PLUVINAGE, G. TAYLOR. Tome 12, fasc. 2, 1956 : *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises*, no S. IV. 1. *La température de l'air dans les premiers mètres au-dessus de l'Inlandsis groenlandais*, par P. PLUVINAGE, G. TAYLOR. Tome 12, fasc. 4, 1956. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises*, no S. IV. 4. *The Heat*

economy of the Southern Ocean a sampling study, by UWE RADOK. Tome 13, n° 1. 1957. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises,* n° N. II. 3. *Note sur un phénomène électrique observé dans un puits de glace sur l'Inlandsis groenlandais,* par JEAN MARTIN. Tome 13, n° 4, 1957. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises.* SV. *L'évolution hivernale du temps sur le littoral de la Terre Adélie,* par A. PRUDHOMME et B. VALTAT. 5 fasc. 27 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. 1247. Expéditions polaires françaises. IX. *Études de glaciologie en Terre Adélie* 1951-1952, par FRITZ LOEWE. N° 1248. X. *Enquête sur les gelures à propos des observations de la* 1re *expédition antarctique française en Terre Adélie* 1948-1951, par J. SAPIN-JALOUSTRE. Paris, Hermann et Cie, 1956; 2 vol. 26 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 FÉVRIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Albert Caquot** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Roger Cazaud intitulé : *La fatigue des métaux*, quatrième édition entièrement refondue, dont il a écrit la *Préface*.

PLIS CACHETÉS.

A la demande d'un Historien des sciences, le pli cacheté n° 406, déposé le 5 juin 1843 par M. **Stanislas Tanchou**, est ouvert en séance par M. le Président, conformément à la décision relative aux dépôts datant de plus de cent ans.

Il contient une Note relative à une question de sexonomie.

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre Drach**, Directeur-adjoint du Centre National de la Recherche Scientifique, est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès Océanographique International** qui se tiendra à New York, du 31 août au 12 septembre 1959.

CORRESPONDANCE.

M. **Otto Struve**, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse ses remercîments.

Mme **Pierre Mialhe** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

L'Académie est informée :

— de la réunion annuelle de l'**Air Pollution Control Association** qui aura lieu à Los Angeles, Californie, du 22 au 26 juin 1959;

— de la Conférence annuelle **on Electrical Technique in Medicine and Biology**, qui se tiendra à Minneapolis, Minnesota, du 19 au 22 novembre 1959;

— de la réunion de la douzième Assemblée générale de l'**Union Géodésique et Géophysique Internationale**, qui aura lieu à Helsinki, du 25 juillet au 6 août 1960.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le dihydroxy*-9,10 *phényléthynyl*-9 *phényl*-10 *dihydro*-9,10 *anthracène et ses produits de migrations anionotropiques; — Diols stéréoisomères dérivés du phényl-éthynyl*-9 *phényl*-10 *anthracène; — Migrations anionotropiques transannulaires chez des* (*hydroxy*-2′ *éthylidène*)-9 *dihydro*-9,10 *anthranols*-10, par MM. Guy Rio et Pierre-Jean Cornu. Ces trois Mémoires constituent le développement de Notes de ces auteurs insérées dans les *Comptes rendus*.

2° *Cours de Cristallographie*. Livre I. *Cristallographie géométrique*, par Robert Gay;

3° United States Atomic Energy Commission. *Proceedings of the inter-american symposium in the peaceful application of nuclear energy*, May 1957. Book 1, 2.

Il signale également un Ouvrage multicopié : *Les désherbants chimiques*, par Jean Lhoste.

ARITHMÉTIQUE. — *Nombre de solutions de l'équation diophantienne linéaire à trois inconnues* [1]. Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Quels que soient les entiers positifs a, b, c et le nombre D, on exprime le nombre n_D de solutions en entiers positifs de $aX + bY + cZ = D$ par n_r, où r est un nombre inférieur au plus petit commun multiple de a, b, c. On peut remplacer l'équation par une autre, de coefficients plus petits, sans changer le nombre de solutions.

Théorème 1. — *Soient* a, b, c *des entiers premiers dans leur ensemble,* D *un multiple de* $(a, b)(b, c)(c, a)$ *et* r *le reste de la division de* D *par le plus petit commun multiple* m *de* a, b, c. *Les triangles découpés par les plans de coordonnées*

dans les plans $aX + bY + cZ = D$, $aX + bY + cZ = r$, $aX + bY + cZ = m - r$ *ont même excès* ($\Delta_D = \Delta_r = \Delta_{m-r}$) ([2]).

Le plan $aX + bY + cZ = D = qm + r$ coupe les axes aux points

$$A\left(X = q\frac{bc}{(a, b)(b, c)(c, a)} + \frac{r}{a}\right), \quad B\left(Y = q\frac{ca}{(a, b)(b, c)(c, a)} + \frac{r}{b}\right),$$
$$C\left(Z = q\frac{ab}{(a, b)(b, c)(c, a)} + \frac{r}{c}\right).$$

Le plan $X = q[bc/(a, b)(b, c)(c, a)]$ coupe AB et AC aux points $B'(Y = r/b)$ et $C'(Z = r/c)$ et OX en A'.

1° *Deux des rapports* r/a, r/b, r/c *sont entiers*. — Soient r/b, r/c ces rapports. Le trapèze BCC'B' étant entier, son excès $\Delta_T = 1$. L'excès du triangle AB'C' est Δ_r. D'après le lemme de la Note 14 $\Delta_D = \Delta_r + \Delta_T - 2/2 = \Delta_r$.

2° *Un seul des rapports est entier*. — Soit r/c ce rapport. La parallèle à AB par C' coupe CB en $M\{0, q[ca/(a, b)(b, c)(c, a)], r/c\}$. L'excès Δ_t du triangle entier CC'M est 1. L'excès Δ_p du parallélogramme B'BMC' est $1/2$, puisque C', M sont des points entiers et que sur la droite réticulaire AB les points B', B ne le sont pas.

3° *Aucun des rapports n'est entier*. — Les points entiers du plan ABC y forment un réseau (R) et se trouvent sur les parallèles de cotes entières n, projetées sur XOY suivant des droites réticulaires $aX + bY = r + k$. Comme $n = q[ab/(a, b)(b, c)(c, a)] - (k/c)$, il est entier si k est un multiple Kc de c. Les projections sur le plan XOY des points entiers de (R) forment un réseau (R'), dont les points entiers se trouvent sur les droites $(d) aX + bY = r + Kc$. Les excès Δ_D, Δ_r des triangles ABC et AB'C' sont respectivement égaux aux excès dans (R') de leurs projections ABO, AB'A'. On démontre comme pour le théorème 1 de la Note 18 que l'excès Δ_t du trapèze OBB'A' est nul dans (R'), parce que $\overrightarrow{BB'}$ est porté par une droite réticulaire de ce réseau et y a des composantes scalaires entières. Donc $\Delta_D = \Delta_r + \Delta_t = \Delta_r$.

Démonstration analogue pour $\Delta_{m-r} = \Delta_r$.

Théorème 2. — *Soit* n_D *le nombre de solutions en entiers positifs de l'équation* $aX + bY + cZ = D$ *à coefficients entiers positifs. Nous pouvons supposer ces coefficients premiers dans leur ensemble et* D *entier, car* $n_D = 0$ *si* D *n'est pas un entier divisible par* (a, b, c). *Posons* $(a, b)(b, c)(c, a) = P$. *Soient* q *et* r *le quotient et le reste de la division de* D *par le plus petit commun multiple de* a, b, c *et* n_r *le nombre de solutions de* $aX + bY + cZ = r$.

Si D *est multiple de* P

$$(1) \qquad n_D = n_r + \frac{q}{2p}[D + r - a(b, c) - b(c, a) - c(a, b)].$$

en convenant de remplacer n_r *par* 1 *si* $r = 0$.

Si D *n'est pas multiple de* P, $n_D = n_{KP}$, *où K est défini comme suit : le plus petit multiple de* (b, c) *de la forme* $D + an$ *est*

$$K'(b, c) = D + an \qquad (n \text{ entier positif ou nul}).$$

De même

$$K''(c, a) = K' + \frac{b}{(b, c)} n', \qquad K(a, b) = K'' + \frac{c}{(b, c)(c, a)} n'.$$

Remarques. — 1° Si D est un multiple $k(b, c)(c, a)$ de $(b, c)(c, a)$ (en particulier si $(a, b) = (b, c) = 1$), $K(a, b)$ est le plus petit multiple de (a, b) de la forme $k + [c/(b, c)(c, a)]/n$.

2° *Une permutation de a, b, c laisse* K *invariant et permute* n, n', n''. — Esquissons la démonstration : Soit $D + an = K'(b, c)$ le plus petit multiple de (b, c) de cette forme et $K'(b, c) + bn' = k(c, a)$ le plus petit multiple de (c, a) de cette forme. Il faut démontrer que :

1° $D + bn'$ *est un multiple de* (c, a). — Des deux égalités précédentes on déduit

$$D + bn' = k(c, a) - an = (k - a'n)(c, a).$$

2° *Il est le plus petit de cette forme.* — Si $D + b(n' - i)$ était un multiple de (c, a), ib le serait également. b étant premier avec (c, a) (puisque a, b, c sont premiers dans l'ensemble), (c, a) diviserait i, et $K'(b, c) + (n' - i)b$ serait un multiple de (c, a) plus petit que $K'(b, c) + bn'$.

3° *Dans* (1) *on peut remplacer* n_r *par* n' *nombre de solutions de*

$$\frac{a}{(a, c)(a, b)} x + \frac{b}{(b, c)(b, a)} y + \frac{c}{(c, a)(c, b)} z = \frac{r}{(a, b)(b, c)(c, a)} \qquad (\textit{voir} \text{ th. 3}).$$

Démonstration du théorème 2. — (1) se déduit facilement du théorème 1. Si $r = 0$ le triangle ABC est entier, et $\Delta_D = 1$, d'où l'on tire la forme particulière de (1). Démontrons $n_D = n_{KP}$:

Par une translation de X_0 unités dans la direction positive de OX le plan $aX + bY + cZ = D$ devient $aX + bY + cZ = D + aX_0 = D'$. Donc $n_D = n_{D'} + i$, où i est le nombre de points entiers à coordonnées positives situés sur les droites d'intersection du deuxième plan avec les plans $X = h (h = 1, 2, \ldots, X_0)$. Par suite $n_D = n_{D'}$, si les projections de ces droites sur YOZ

$$bX + cZ = D + a(X_0 - h)$$

sont vides de points entiers, c'est-à-dire si aucun des nombres $D + a(X_0 - h)$ n'est divisible par (b, c). Il en sera ainsi si $D' = K'(b, c)$ est le plus petit multiple de (b, c) de la forme $D + an$. Ce multiple existe, car a et (b, c) étant premiers entre eux, l'équation $D = (b, c)X - aY$ a des solutions. Par une translation de Y_0 unités dans la direction positive de OY le plan

$$aX + bY + cZ = D' \qquad \text{devient} \quad aX + bY + cX = D' + bY_0 = D''.$$

$n_{D'} = n_{D''}$ si D″ est le plus petit multiple de (a, b) de la forme $D'' + cn$. En divisant les deux membres de

$$D' + bn' = K''_1(c, a) \quad \text{ou} \quad K'(b, c) + bn' = K''(b, c)(c, a)$$

par (b, c) et les deux membres de

$$D'' + cn'' = K_1(a, b) \quad \text{ou} \quad K''(b, c)(c, a) + cn'' = K(b, c)(c, a)(a, b)$$

par $(b, c)(c, a)$, on trouve la définition de K de l'énoncé.

THÉORÈME 3. — *Soient* a, b, c *premiers dans l'ensemble et* D *entier.* $aX + bY + cZ = D$ *et* $a'X + b'Y + c'Z = K$ *ont le même nombre de solutions en entiers positifs,* K *étant calculé par l'algorithme du théorème* 2 *et* a', b', c' *désignant les entiers* $a/[(a, b)(a, c)]$, $b/[(b, c)(b, a)]$, $c/[(c, a)(c, b)]$ [a', b, c' sont donc premiers deux à deux ([3])].

En particulier, si D *est multiple de* $(a, b)(b, c)(c, a)$, $K = D/[(a, b)(b, c)(c, a)]$.

On passe d'une solution x, y, z *de la première équation à la solution correspondante de la première par* $X = (b, c)x - n$, $Y = (c, a)y - n'$, $Z = (a, b)Z - n''$.

Comme $n_D = n_{KP}$, il suffit de démontrer le théorème pour

$$D = K(a, b)(b, c)(c, a).$$

On a vu que $aX + bY + cZ = D$ a le même nombre de solutions que $aX + bY + cZ = K'(a, b)$ qui peut s'écrire

$$a_1(a, b)X + b_1(a, b)Y + cZ = K'(a, b)$$

et montre que Z doit être multiple de (a, b). L'équation précédente a donc autant de solutions que $a_1X + b_1Y + cZ = K'$ et que

$$a_1X + b_1Y + cZ = K''(b, c), \qquad \text{etc.}$$

THÉORÈME 4. — *Soient* a, b, c *premiers dans l'ensemble,* D *un entier,* K *l'entier calculé par l'algorithme du théorème* 2 *et* q, r *le quotient et le reste de la division de* K *par* $a'b'c'$, *où* $a' = a/[(a, b)(a, c)]$, $b' = b/[(b, c)(b, a)]$, $c' = c/[(c, a)(c, b)]$. *Les nombres de solutions* n_D, n' de $aX + bY + cZ = D$ et de $a'X + b'Y + cZ = r$ *sont liés par*

$$(2) \qquad n_D = n' + \frac{q}{2}(K + r - a' - b' - c'),$$

en convenant de remplacer n' *par* 1 *si* $r = 0$.

Cela résulte immédiatement du théorème précédent et du théorème 4 de la Note 18. — Remarquons que les formules (2) et (1) sont, terme à terme, équivalentes.

([1]) Suite de la Note 18, (*Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3142), dont nous reprenons les notations et les définitions. Nous nous réfèrerons aussi à la Note 14, 246, 1958, p. 205.

([2]) Le nombre de solutions est donc donné par la formule (1) de la Note 18.

TOPOLOGIE. — *Suite spectrale des fibres au sens de Kan.*
Note (*) de M. **Michel Zisman**, présentée par M. Joseph Pérès.

Extension de la méthode donnée dans ([1]) aux fibrés au sens de Kan.

1. Modèles et dégénérateurs. — $(\mathcal{C}, \mathcal{M})$ désigne la catégorie avec modèles des complexes semi-simpliciaux complets et des applications semi-simpliciales. Les objets de $\mathcal{M}$ sont les complexes Δ^n définis à partir d'un symbole de dimension n, δ^n, par $\Delta^n_q = \{\varphi\delta^n\}$ où φ est l'une quelconque des suites $s_{j_1} \ldots s_{j_m}$ $d_{i_1} \ldots d_{i_p}$ de poids $q-n$ $(j_1 > \ldots > j_m,\ i_1 < \ldots < i_p)$. Les morphismes de $\mathcal{M}$ sont les applications semi-simpliciales $\Delta^n \to \Delta^p$. Si $X \in \mathcal{C}$ et $x \in X_n$, on définit l'application $\tilde{x} : \Delta^n \to X$ par $\tilde{x}(\varphi\delta^n) = \varphi x$, et toute application $\Delta^n \to X$ est du type $\tilde{x}$ avec un x unique.

On prend pour dégénérateurs α et β les fonctions définies par $\alpha(\tilde{x}) = \widetilde{s_{j_1} \ldots s_{j_q} \delta^p}$, $\beta(\tilde{x}) = \tilde{b}$ si $x = s_{j_1} \ldots s_{j_q} b$ (b non dégénéré), $\alpha(\tilde{x}) =$ identité $\beta(\tilde{x}) = \tilde{x}$ si x non dégénéré. On désigne par C le foncteur qui à $X \in \mathcal{C}$ fait correspondre le complexe normalisé X_N.

Proposition 1. — *Le foncteur* C *est représentable* ([2]), *fortement compatible avec la dimension, singulier, normalisé et acyclique sur les modèles.*

Cela résulte de quelques vérifications évidentes et du lemme 4 ci-dessous. [la représentation χ est donnée par $\chi(x) = (\delta^n, \tilde{x})$ pour $x \in X_n$].

Soit alors $\mathcal{F}$ la catégorie des fibrés au sens de Kan ([3]) et $\mathcal{F}\mathcal{M}$ la sous-catégorie des fibrés dont la base est un objet de $\mathcal{M}$. Comme l'image inverse d'un fibré par une application est encore un fibré, le procédé de ([1]) permet de considérer $(\mathcal{F}, \mathcal{F}\mathcal{M})$ comme une catégorie avec modèles et dégénérateurs. Si $\pi : E \to B$ est un fibré, on définit les deux foncteurs L et K par $L(\pi) = C(E)$, $K(\pi) = C(B)$; si $F : \pi' \to \pi$ est un morphisme de $\mathcal{F}$ i. e. un couple (f, g), $f : E' \to E$, $g : B' \to B$ tel que $\pi f = g\pi'$, alors $L(F) = C(f)$ et $K(F) = C(g)$. La proposition 1 permet d'énoncer :

Proposition 2. — *Les foncteurs* L *et* K *sont représentables compatibles avec la dimension,* K *est singulier* [*cf.* prop. 5.3 de ([1])].

On définit une filtration sur $L(\pi)$ en posant

$$F_p L(\pi) = C(\{x \mid x \in E,\ \pi x = s_{\alpha_q} \ldots s_{\alpha_1} y,\ y \in B \text{ non dégénéré, degré de } y \leq p\})$$

et l'on se propose d'étudier la suite spectrale d'homologie de cette filtration [notée $E^r_{p,q} L(\pi)$].

2. Lemmes préparatoires d'homotopie :

Lemme 1. — *On considère le diagramme commutatif* (1),

$$\begin{array}{ccc} E' & \xrightarrow{f} & E \\ \downarrow{\scriptstyle \pi'} & & \downarrow{\scriptstyle \pi} \\ B' & \xrightarrow{\bar{f}} & B \end{array}$$

où π est un fibré, et l'on suppose qu'il existe une application $\bar{g}$: $B' \to B$ *homotope à* f [*au sens de* ([4])] *par une homotopie* $\bar{k}_i$. *Il existe alors une application* $g : E' \to E$ *telle que* $\pi g = \bar{g}\pi'$, *homotope à f par une homotopie telle que* $\bar{k}_i \pi' = \pi k_i$.

Lemme 2. — *Soient* k_i *et* k'_i *deux homotopies répondant à la condition d'existence du lemme* 1. *Il existe alors un système de fonctions* $K_{ij} : E'_q \to E_{q+2}$ $(q \geqq i \geqq j \geqq 0)$ *telles que*

(1°) $\pi K_{i,j} = s_j \bar{k}_i \pi'$;

(2°) $d_0 K_{i,0} = k_i$; $\quad d_{i+1} K_{i,i} = k'_i$;

(3°) $s_k K_{i,j} = K_{i,j} s_{k-2}$ $(k \geqq i+2 \geqq j+2)$; $\quad s_k K_{i,j} = K_{i+1,j} s_{k-1}$ $(i+1 \geqq k \geqq j+1)$;
$s_k K_{i,j} = K_{i+1,j+1} s_k$ $(i \geqq j \geqq k)$;

(4°) $d_k K_{i,j} = K_{i-1,j-1} d_k$ $(0 \leqq k < j \leqq i)$; $\quad d_j K_{i,j} = d_j K_{i,j-1}$, $(0 < j \leqq i)$;
$d_k K_{i,j} = K_{i-1,j} d_{k-1}$ $(j+2 \leqq k \leqq i)$; $\quad d_{i+1} K_{i,j} = d_{i+1} K_{i-1,j}$ $(0 \leqq j < i)$;
$d_k K_{i,j} = K_{i,j} d_{k-2}$ $(0 \leqq j \leqq i,\ k > i+2)$.

Les lemmes 1 et 2 se démontrent par récurrence sur i, j et le degré.

On pose (pour le degré q)

$$k = \sum_0^q (-1)^i k_i, \qquad k' = \sum_0^q (-1)^i k'_i, \qquad K_i = \sum_0^q (-1)^j K_{i,j}$$

$$K = \sum_0^q (-1)^i K_i, \qquad K' = \sum_0^{q-1} (-1)^i K_i, \qquad d = \sum_0^q (-1)^i d_i.$$

Lemme 3 :

$$k - k' = dK - K'd - d_{q+2} K_q.$$

Proposition 3. — *k induit un homomorphisme* $k^1 : E^1_{p,q} L(\pi') \to E^1_{p+1,q} L(\pi)$ *tel que*

(i) $$d^1 k^1 + k^1 d^1 = E^1 L([f]) - E^1 L([g]),$$

(ii) *k^1 est indépendant de l'homotopie k choisie au-dessus de* $\bar{k}$.

($[f]$ est l'application $\pi' \to \pi$ définie par le couple $(f, \bar{f})$).

(i) est une conséquence immédiate de la définition de la suite spectrale, (ii) résulte du lemme 3. En effet $K_{i,j} : F_p L(\pi') \to F_{p+1} L(\pi)$ et si $e' \in E'_q$,

$$\pi\, d_{q+2} K_{q,j}\, e' = d_{q+2} s_j \bar{k}_q \pi' e' = s_j\, d_{q+1} \bar{k}_q \pi' e' = s_j \bar{f} \pi' e'.$$

Donc $d_{q+2} K_{q,j} e' \in F_p L(\pi)$ si $e' \in F_p L(\pi)$; si de plus $de' \in F_{p-1} L(\pi')$, on a

$$(k - k')\, e' = dK e' \bmod F_p L(\pi).$$

C. Q. F. D.

Lemme 4. — *Soit a le zéro-ième sommet de* Δ^n. *Il existe une homotopie* $\bar{k}_i : \Delta^n \to \Delta^n$ *telle que* $d_0 \bar{k}_0 =$ identité, $d_{q+1} \bar{k}_q x = s_{q-1} \dots s_0 a$ *pour tout* $x \in \Delta^n_q$, *de plus cette homotopie commute aux applications de* $\mathfrak{M}^\alpha$, *et laisse invariant le complexe semi-simplicial complet des dégénérés de a* (noté encore a).

On pose en effet

$$\bar{k}_0\,\delta^n = \bar{k}_1\,\delta^n = s_0\,\delta^n, \qquad \bar{k}_i\,\delta^n = s_{i-1}\ldots s_0\,d_1\ldots d_{i-1}\,\delta^n \qquad (i=2,\ \ldots,\ n)$$

et $\bar{k}_i \varphi\, \delta^n = \varphi_j \bar{k}_j \delta^n$ de façon que les relations de commutation aux s et aux d soient vérifiées. On montre alors par récurrence sur le nombre d'éléments de φ que $\bar{k}_i$ est une homotopie, et qu'elle a les propriétés exigées.

Proposition 4. — *Soient* $\pi : \mathrm{E} \to \Delta^n$ *un fibré*, $\mathrm{F}_a = \pi^{-1}(a)$, i_a *l'injection* $\mathrm{F}_a \to \mathrm{E}$, $\pi' = \pi|\mathrm{F}_a$ *et* $[i_a]$ *l'application* $\pi' \to \pi$. *Alors :*

a. $\mathrm{E}^2\mathrm{L}([i_a])$ *est un isomorphisme;*

b. il existe des homomorphismes

$$k^1 : \ \mathrm{E}^1_{p,q}\mathrm{L}(\pi) \to \mathrm{E}^1_{p+1,q}\mathrm{L}(\pi), \qquad \eta : \ \mathrm{E}^2_{0,q}\mathrm{L}(\pi) \to \mathrm{E}^1_{0,q}\mathrm{L}(\pi)$$

tels que $d^1k^1 + k^1d^1 =$ identité sur $\mathrm{E}^1_{p,q}\mathrm{L}(\pi)$, $p > 0$ *et* $d^1k^1 =$ identité $- \eta\varepsilon$ sur $\mathrm{E}^1_{0,q}\mathrm{L}(\pi)$ *où* ε *est l'application canonique* $\mathrm{E}^1_{0,q}\mathrm{L}(\pi) \to \mathrm{E}^2_{0,q}\mathrm{L}(\pi)$.

La démonstration utilise essentiellement le lemme 4 et la proposition 3 [*cf.* prop. 4.1 de (4)].

On en déduit [*cf.* (1)] :

Proposition 5. — $\mathrm{E}^1_{*,q}\mathrm{L}$ *est augmentable et acyclique sur les modèles.*

Le fait que $\mathrm{E}'_{*,q}\mathrm{L}$ est augmentable est légèrement plus délicat à obtenir que dans (1); en effet le lemme 4, n'est valable que pour le zéro-ième sommet de Δ^n; on démontre alors au préalable que si b est un sommet quelconque de Δ^n, et i_b l'injection $\mathrm{F}_b \to \mathrm{E}$, il existe $j_b : \mathrm{E} \to \mathrm{F}_b$ telle que $i_b \circ j_b$ et $j_b \circ i_b$ soient homotopes à l'identité de F_b et de E.

3. Le théorème. — On pose $\mathrm{G}(q) = \mathrm{E}^2_{*,q}\mathrm{L}$ restreints aux modèles $\mathcal{FM}$. La proposition 5 permet alors d'énoncer

Théorème 1. — *Les foncteurs* $\mathrm{E}^2_{p,q}\mathrm{L}$ *et* $\mathrm{H}_p(\mathrm{K} \star \mathrm{G}(q))$ *sont naturellement équivalents.*

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) V. K. A. M. Gugenheim et J. C. Moore, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 85, 1957, p. 265-306.

(2) Au sens de « split représentable » de (1).

(3) H. Cartan, *Séminaire E. N. S.*, 1956-1957, exposé 1.

(4) H. Cartan, *Séminaire E. N. S.*, 7e année, 1954-1955, exposé 14.

MÉCANIQUE. — *Détermination expérimentale de l'influence de l'anisotropie du support sur le mouvement du pendule paraconique.* Note (*) de M. **Maurice Allais**, présentée par M. Albert Caquot.

L'influence du support sur le mouvement du pendule paraconique peut être obtenue par l'étude de la corrélation des éléments caractéristiques du mouvement avec l'azimut de départ.

Pour mettre en évidence l'influence de l'anisotropie du support sur le mouvement du pendule paraconiqûe au cours d'une expérience d'une durée $\theta = 14$ mn, j'ai procédé à des lâchers successifs dans des azimuts équidistants de q grades ainsi qu'il suit (¹).

Dans chaque azimut p lâchers sont effectués; $200\,p/q$ expériences sont ainsi réalisées. Pour éliminer toute influence systématique avec le temps, l'ordre de succession des azimuts de départ est déterminé à l'aide d'une table de nombres au hasard.

ANNEXE I

CARACTERISTIQUES DE LA CORRELATION DU MOUVEMENT AVEC L'AZIMUT DE DEPART

SUSPENSION	PENDULE UTILISE	q EN GRADES	p	NOMBRE TOTAL D'EXPERIENCES	PERIODES D'OBSERVATION	DEPLACEMENT EN AZIMUT EN GRADES/MINUTE $\Phi' = a_0 + a_1 \sin 2(\Phi - \Sigma_1) + a_2 \sin 4(\Phi - \Sigma_2)$					PETIT AXE DE L'ELLIPSE EN FIN D'EXPERIENCE EN CM $2b = 2b_0 + 2b_1 \sin 2(\Phi - \Sigma'_1) + 2b_2 \sin 4(\Phi - \Sigma'_2)$				
						a_0	a_1	Σ_1	a_2	Σ_2	$2b_0$	$2b_1$	Σ'_1	$2b_2$	Σ'_2
Saint-Germain	P_1	10	5	100	4 au 10 mars 1955	−0,114	−0,838	370,67	+0,089	384,00	+0,003	−0,166	370,90	+0,015	375,78
"	P_1	20	2	20	4 janvier 1956	−0,131	−0,607	383,58	−0,089	397,71	+0,030	−0,141	388,95	−0,047	391,24
"	P_1	20	2	20	21 mai 1958	−0,157	−0,781	371,54	+0,152	373,08	+0,016	−0,200	372,74	+0,065	373,05
"	P_2	20	2	20	13 août 1958	−0,153	−0,541	365,51	−0,166	390,02	−0,010	−0,174	371,69	−0,065	402,63
Bougival	P_1	20	2	20	13 août 1958	−0,078	−0,616	369,24	+0,087	382,09	+0,044	−0,188	369,19	+0,047	380,61
					MOYENNES	−0,127	−0,677	372,11	+0,015	385,38	+0,017	−0,174	374,70	+0,003	384,66

PENDULES

P_1 : pendule utilisé dans les expériences continues de 4 mois en Juin-Juillet 1954, Nov.-Déc. 1954, Juin-Juillet 1955 à St-Germain et Juin-Juillet 1958 à Bougival

P_2 : pendule utilisé en Juin-Juillet 1958 à St-Germain

EFFET DE FOUCAULT

$\Phi' = -0,21$ grade/minute

CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS UTILISEES

Azimut de la perpendiculaire au support $\Sigma_0 = 371,16$ grades

CORRESPONDANCE DES AZIMUTS Σ ET DES COEFFICIENTS a ET b

PERIODES D'OBSERVATION	$\Sigma_1 - \Sigma'_1$	$\Sigma_2 - \Sigma'_2$	$\frac{2b_1}{a_1}$	$\frac{2b_2}{a_2}$
1	−0,23	+8,22	+0,198	+0,169
2	−5,37	+6,47	+0,232	+0,528
3	−1,20	+0,03	+0,256	+0,428
4	−6,18	−12,61	+0,322	+0,392
5	+0,05	+1,48	+0,305	+0,540
MOYENNES	−2,59	+0,72	+0,263	+0,411

DISPOSITION DU SUPPORT

O
N
V_1
appendice A
direction de la poutre
V_3
V_2
P Σ
Σ_0 I
S
V_1, V_2, V_3 : vis calantes du support S'

CARACTERISTIQUES DES PENDULES P_1 ET P_2 UTILISES (disques verticaux)

Masse $M = 12$ kgs.

Moments principaux d'inertie par rapport au centre de la bille de suspension: $A = 63,60 \cdot 10^6$, $B = 63,83 \cdot 10^6$, $C = 0,286 \cdot 10^6$

Periode $T = 1,85$ seconde

Distance du centre de gravité au centre de la bille $OG = \ell = 62,46$ cm

Rayon de la bille $\rho = 0,325$ cm

Au cours d'une expérience donnée de durée θ le plan d'oscillation du pendule se déplace d'un angle $\Delta\Phi$ à partir de l'azimut initial Φ_0 choisi. En portant en abscisses les Φ_0 et en ordonnées les variations moyennes en grades par minute

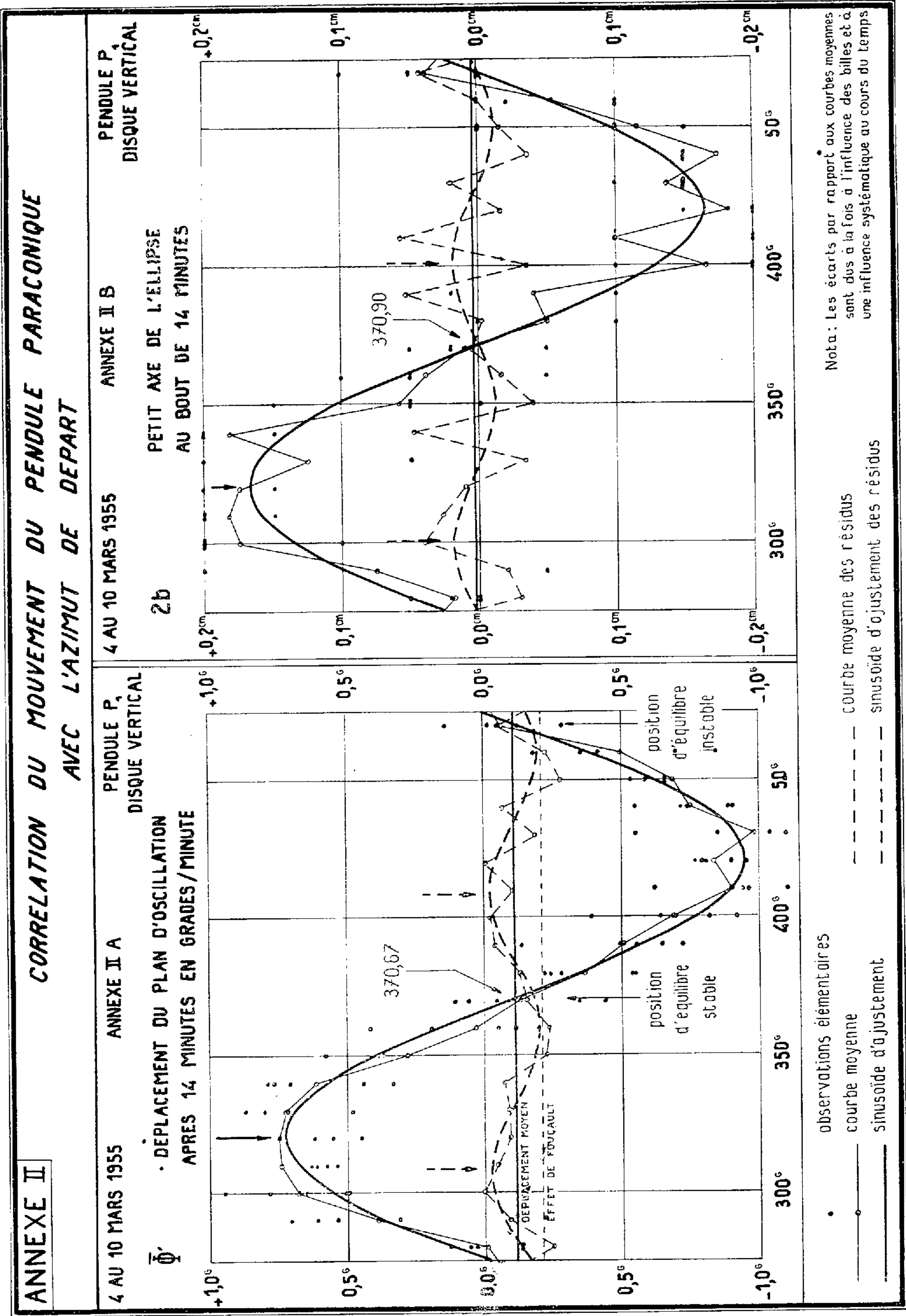
$$\overline{\Phi}' = \frac{\Delta\Phi}{\theta}$$

on obtient un graphique de corrélation entre la vitesse moyenne de déplacement angulaire par minute et l'azimut de départ.

Si pour chaque azimut, on fait la moyenne des $\overline{\Phi}'$ on obtient une courbe qui a l'allure d'une sinusoïde. On peut alors par la méthode des moindres carrés calculer la sinusoïde d'ajustement

$$\overline{\Phi}' = a_0 + a_1 \sin 2(\Phi - \Sigma_1)$$

qui représente le mieux l'ensemble des observations.


ANNEXE II
CORRELATION DU MOUVEMENT DU PENDULE PARACONIQUE
AVEC L'AZIMUT DE DEPART
4 AU 10 MARS 1955
ANNEXE II A
PENDULE P1 DISQUE VERTICAL
· DEPLACEMENT DU PLAN D'OSCILLATION APRES 14 MINUTES EN GRADES/MINUTE
+1,0G
0,5G
0,0G
0,5G
-1,0G
300G
350G
400G
50G
370,67
position d'équilibre stable
position d'équilibre instable
DEPLACEMENT MOYEN
EFFET DE FOUCAULT
4 AU 10 MARS 1955
ANNEXE II B
PENDULE P1 DISQUE VERTICAL
2b
PETIT AXE DE L'ELLIPSE AU BOUT DE 14 MINUTES
+0,2cm
0,1cm
0,0cm
0,1cm
-0,2cm
370,90
observations élémentaires
courbe moyenne
sinusoïde d'ajustement
courbe moyenne des résidus
sinusoïde d'ajustement des résidus
Nota: Les écarts par rapport aux courbes moyennes sont dus à la fois à l'influence des billes et à une influence systématique au cours du temps

On observe alors que les résidus de la corrélation ont encore une allure sinusoïdale de période deux fois plus faible et l'on est finalement conduit à la représentation

$$\overline{\Phi}' = a_0 + a_1 \sin 2(\Phi - \Sigma_1) + a_2 \sin 4(\Phi - \Sigma_2).$$

On peut également observer en centimètres la valeur au bout de θ mn du petit axe $2b$ de l'ellipse décrite par la pointe de l'aiguille placée à la partie inférieure du pendule et la corrélation obtenue peut également être représentée par une expression du type

$$2b = 2b_0 + 2b_1 \sin 2(\Phi - \Sigma'_1) + 2b_2 \sin(2(\Phi - \Sigma'_2).$$

Cette formule représente l'action conjuguée du support et de l'effet de Foucault.

Je joins à la présente communication les résultats obtenus avec les deux pendules P_1 et P_2 pratiquement identiques et les deux suspensions S_S et S_B que j'ai utilisés dans mes deux laboratoires de Saint-Germain et Bougival au cours des expériences de 1954, 1955 et juillet 1958, dont j'ai déjà rendu compte [1] (Tableau de l'Annexe I) ainsi que deux graphiques représentant les résultats obtenus pour $\overline{\Phi}'$ et $2b$ pour le pendule n° 1 et la suspension du laboratoire de Saint-Germain du 4 au 10 mars 1955.

Les angles Σ_1 et Σ'_1 d'une part et Σ_2 et Σ'_2 d'autre part se correspondent de manière remarquable.

Le déplacement théorique correspondant à l'effet de Foucault est représenté sur le graphique relatif à $\overline{\Phi}'$ (Annexe II A).

La confrontation des résultats de corrélation pour Bougival et Saint-Germain permet de s'assurer que les deux supports ont bien la même influence sur les mouvements.

On voit que lorsque l'azimut du pendule s'établit durablement dans un azimut éloigné de 370 grades, c'est qu'une cause C agit qui contrebalance l'effet de la suspension qui, tel qu'il ressort des expériences analysées ci-dessus, serait de ramener rapidement le plan d'oscillation dans la zone du plan Σ_1 laquelle, compte tenu de l'influence conjuguée du support et des billes, constitue une région d'équilibre stable. Pour un écart de 50 grades, la cause C équivaut à environ trois fois la force de Foucault.

Les fluctuations, dues à la cause C de la position d'équilibre du pendule correspondent aux anomalies du pendule paraconique à support anisotrope.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

[1] *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2469; 245, 1957, p. 1697; 245, 1957, p. 1875; 245, 1957, p. 2001; 245, 1957, p. 2170; 245, 1957, p. 2467; 247, 1958, p. 1428; 247, 1958, p. 2284; 248, 1959, p. 359.

MÉCANIQUE THÉORIQUE. — *Mécanique correspondant aux équations fonctionnelles.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. René Thiry.

La généralisation des équations de la Mécanique classique aux phénomènes où sont liés des états non infiniment proches (fluage, hystérésis, hérédité, etc.) se fait en deux étapes. ★ Détermination des formes de la dépendance fonctionnelle entre les états. ★★ Introduction de ces dépendances dans les équations classiques. Ici nous traitons ★.

1. *Terminologie.* — On dira $x=f(t)$ (avec une minuscule) pour une *fonction* ordinaire et $X=\Phi\left(\theta\left(\overset{b}{\underset{a}{\tau}}\right), t\right)$ ou $X=\Phi\left(\theta\left(\overset{t}{\underset{a}{\tau}}\right), t\right)$ (avec une majuscule) pour une *fonctionnelle* dont la valeur ne peut être déterminée que par la fixation de l'infinité des valeurs de la fonction-argument $\theta(\tau)$ correspondant soit à $(\alpha) a \leqq \tau \leqq b$, soit à (β) $a \leqq \tau \leqq t$. Dans le premier cas on parlera d'une F-fonctionnelle (*Fredholm*), dans le deuxième d'une V-fonctionnelle (*Volterra*). Pour les équations déterminant une fonction ou une fonctionnelle, on peut imaginer du point de vue de la logique formelle quatre et seulement quatre combinaisons : I, $y(x, t)=0$; II, $y(X, t)=0$; III, $G(x, t)=0$; IV, $G(X, t)=0$. Cependant parmi ces quatre équations seules la première et la quatrième sont indépendantes : on dira « équation algébrique » pour (I) et « équation fonctionnelle algébrique » pour (IV). L'équation II se ramène à I et l'équation III à IV. On aura à considérer des dérivées de deux types à savoir : une dérivée (′) dans le sens habituel pour une fonction et une dérivée fonctionnelle ('), pour une fonctionnelle ([1]). On écrira donc x' et X'. Formellement on a de nouveau quatre éventualités : A, $g(x, x', x'', \ldots, t)=0$; B, $g(X, X', X'', \ldots, t)=0$; C, $G(x, x', x'', \ldots, t)=0$; D, $G(X, X', X'', \ldots, t)=0$. Contrairement à ce qu'on a vu pour I — IV, on a ici *trois* types différents. Seule C se ramène à D. L'équation A symbolise les équations aux *dérivées simples* (ou équations différentielles), B et D symbolisent les équations aux *dérivées fonctionnelles* (ou équations fonctionnelles différentielles). On les distinguera en disant pour B : équation aux dérivées fonctionnelles de première espèce et pour D : de deuxième espèce. Les distinctions entre les cas (α) et (β) d'une part et les types B et D d'autre part, n'ont aucun rapport entre elles. Les opérations inverses des dérivations (′) et (') seront indiquées par les signes $\int$ et $\mathfrak{S}$.

2. *Généralisation de la Mécanique classique.* — On s'occupera ici de l'introduction des types B et D dans les mathématiques appliquées et spécialement en Mécanique. Imaginons un processus — considéré dans le sens le plus

général de ce mot — dépendant soit par une fonction, soit par une fonctionnelle, du temps t, des coordonnées et de n'importe quels autres paramètres. La dépendance du temps est essentielle; pour mieux la caractériser, on introduira une fonction $\theta(t)$ [ou $\theta(\tau)$] qui décrira comment évoluera (de lui-même ou sous notre action) le processus en question. Chaque paramètre P du processus sera fonctionnelle du temps : $P = \Phi(\theta(\tau), t)$. Que cette fonctionnelle soit F ou V n'est pas ici un fait essentiel; cependant pour plusieurs la deuxième éventualité paraît plus plausible. Chaque processus sera aussi caractérisé par les dérivées fonctionnelles de ses différents paramètres P' dont l'ensemble sera dit *vitesse généralisée*. (Elle n'entre que dans le problème ★ et ne dégénère jamais en vitesse classique.) Si un processus évolue en absence de toute influence extérieure ou intérieure, la vitesse généralisée sera une « *constante fonctionnelle* » : c'est *le postulat de l'inertie généralisé*. (Quand on parle de l'absence d'une influence intérieure, on pense à l'absence de quelque chose d'analogue à la friction, — c'est-à-dire à une « friction généralisée ».) Pour que la vitesse généralisée change [avec le changement de $\theta(t)$], on doit introduire dans le processus des sortes de « forces généralisées ». Cependant ceci n'est pas encore un postulat différent du premier. Un deuxième postulat pourrait être — *postulat linéaire ou quasi newtonien* — la proportionnalité entre les forces généralisées et le changement de la vitesse généralisée, ce dernier changement étant exprimé par la deuxième dérivée (fonctionnelle) de P, c'est-à-dire par P''. Le deuxième postulat s'écrira

$$c.P'' = f \equiv \text{force généralisée}, \qquad (1)$$

où la constante c peut être appelée la *masse généralisée*. (On peut d'ailleurs aussi bien dire que le deuxième postulat définit les « forces généralisées ».) Le deuxième membre de (1) peut contenir non seulement les paramètres susmentionnés, mais aussi — comme ceci est le cas assez souvent observé en Mécanique classique — des fonctions des fonctionnelles inconnues. La forme de ce membre ne peut être précisée que d'après des observations ou par des hypothèses plausibles.

3. *Applications.* — Les domaines de l'application la plus immédiate de la théorie du 2° est celui de la Rhéologie ainsi que ceux des fluage, hérédité, hystérésis, etc. Appliquons donc (1) à la Rhéologie. *Les fonctions (et les fonctionnelles) entrant dans* (1) *sont des « constantes de matière (fonctions de matière) » qui caractérisent le processus même, tandis que les fonctions (et les fonctionnelles) issues de l'intégration sont les « fonctions » (« constantes ») arbitraires qui caractérisent les conditions dans lesquelles le processus se développe.* Cette remarque sera la base de l'application actuelle. Sans devancer les résultats d'expérience concernant la détermination des « forces généralisées », on étudiera les quatre cas suivants choisis en raison de leur simplicité. Quelques détails sont exposés dans la publication ([2]).

a. $f = 0$ donnera $P'' = 0$, d'où

$$(2a)\quad P = f_0(t, x, y, z) + \sum_{\rho=1,2,3,\ldots} \varphi(t, t_\rho, x, y, z)\,\theta(t_\rho) + \int \Phi(t, \tau, x, y, z)\,\theta(\tau)\,d\tau.$$

On obtient aussi la célèbre formule de Boltzmann-Volterra. Cependant cette formule *ne contient pas* les « fonctions de matière » contrairement à l'opinion des auteurs cités; c'est-à-dire que l'application de la formule $(2a)$ s'étend à des phénomènes tout à fait autres que ceux habituellement supposés.

b. $f =$ une fonction des variables indépendantes donnera

$$\begin{aligned}(2b)\quad P = {} & f_0(t, x, y, z) + \sum_\rho \varphi(t, t_\rho, x, y, z)\,\theta(t_\rho) + \int \Phi(t, \tau, x, y, z)\,\theta(\tau)\,d\tau \\ & + \sum_\rho \sum_\sigma \xi(t, t_\rho, t_\sigma, x, y, z)\,\theta(t_\sigma)\,\theta(t_\rho) \\ & + \sum_\rho \eta(t, t_\rho, x, y, z)\,[\theta(t_\rho)^2] + \sum_\rho \int \zeta(t, t_\rho, \tau, x, y, z)\,\theta(t_\rho)\,\theta(\tau)\,d\tau \\ & + \iint \Psi_1(t, \tau_1, \tau_2, x, y, z)\,\theta(\tau_1)\,\theta(\tau_2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \\ & + \int \Psi_2(t, \tau, x, y, z)\,[\theta(\tau)]^2\,d\tau,\end{aligned}$$

qui contient aussi bien les « fonctions de matière » que les « fonctions arbitraires ». Une forme simplifiée de $(2b)$:

$$P = \int \varphi(t, \tau)\,\theta(\tau)\,d\tau + \theta(t)\int \zeta(t, \tau)\,\theta(\tau)\,d\tau,$$

convient spécialement pour l'application à l'hystérésis.

c. $f =$ une fonctionnelle des variables indépendantes donnera une équation $P'' = G[\theta(t), t, x, y, z, \ldots]$ (résoluble aussi par intégration fonctionnelle) :

$$P = \mathop{\mathrm{S}}\mathop{\mathrm{S}} G\,\delta\theta\,\delta\theta,$$

d. $f =$ une fonction (ou une fonctionnelle) linéaire en P, nous amène soit à une forme correspondant à B : $P'' = -q_1(t, r, x, y, z)\,q_1(t, s, x, y, z)\,P$, ayant la solution

$$\begin{aligned}(2d)\quad P = {} & A(t, x, y, z)\sin\int q_1(t, \tau, x, y, z)\,\theta(\tau)\,d\tau \\ & + B(t, x, y, z)\cos\int q_2(t, \tau, x, y, z)\,\theta(\tau)\,d\tau,\end{aligned}$$

soit à une forme correspondant à D : $P'' = -\int Q(t, g, r, s, x, y, z)\,P_{(t=g)}\,dg$,

ayant la solution $P = A(t, x, y, z) \sin \varphi\theta(\tau) + B(t, x, y, z) \cos \varphi\theta(\tau)$, où

$$(2dd) \left\{ \begin{aligned} \cos\varphi\theta(\tau) &= a_0(t) - \frac{1}{2!}\iint a_2(t_1, \tau_1, \tau_2)\,\theta(\tau_1)\,\theta(\tau_2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \\ &\quad + \frac{1}{4!}\iiiint a_4(t_1, \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4)\,\theta(\tau_1)\,\theta(\tau_2)\,\theta(\tau_3)\,\theta(\tau_4)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\,d\tau_4 \ldots, \\ a_2(t, \tau_1, \tau_2) &= \int Q(t, g, \tau_1, \tau_2)\,a_0(g)\,dg, \\ a_4(t, \tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) &= \int Q(t, g, \tau_1, \tau_2)\,a(g, \tau_3, \tau_4)\,dg, \qquad \ldots \end{aligned} \right.$$

[*voir* aussi (1)]. Les résultats obtenus sont à introduire dans les équations de la mécanique classique.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) V. VOLTERRA, *Theory of fonctionals*, 1938.

(2) *Trois méthodes, etc., IIIe Congrès International de Rhéologie*, 1958.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Invariants intégraux d'un ensemble de solutions des équations de l'hydrodynamique.* Note de M. **JEAN-JACQUES MOREAU**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une mesure invariante au cours du temps est définie sur une famille à $2p$ paramètres d'écoulements d'un fluide parfait incompressible, limité par une paroi de mouvement imposé.

Dans une portion de l'espace $\{x\}$ (où x_1, x_2, x_3 sont des coordonnées cartésiennes rectangulaires) se meut un fluide parfait incompressible, soumis à un champ de forces massiques dérivant d'un potentiel, en présence d'une paroi S, de mouvement imposé. On suppose, pour simplifier, que le domaine fluide $D_t \subset \{x\}$ que limite cette paroi, à tout instant t, est borné. Comme dans la plupart des considérations sur les fluides parfaits, on pose que l'écoulement est différentiable, c'est-à-dire que l'évolution de chaque particule entre deux instants quelconques t' et t'' définit une application C_1-différentiable biunivoque de $D_{t'}$ sur $D_{t''}$: ainsi est induite sur le milieu matériel fluide une structure de variété C_1-différentiable (appelons $\{\mu\}$ cette variété) à trois dimensions : chaque particule du fluide, soit μ, est repérée dans $\{\mu\}$ par trois « coordonnées matérielles » μ_1, μ_2, μ_3. Les coordonnées cartésiennes x_k de la position de μ à l'instant t sont des fonctions C_1-différentiables des μ_i et de t, de même, *par hypothèse*, que les composantes cartésiennes de la vitesse

$$u_k = \frac{\mathcal{D}x_k}{\mathcal{D}t}$$

($\mathcal{D}/\mathcal{D}t$ représente une *dérivée suiveuse*, c'est-à-dire prise à μ constant).

Soit une famille de tels écoulements, dépendant différentiablement de n paramètres $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ (écoulements « modifiés ») (1), On note δ des différentielles prises à μ et t constants : ce sont des éléments de E_n, espace des covecteurs tangents au point λ de la variété $\{\lambda\}$, variété C_1-différentiable de dimension n. Pour plus de clarté, on pose $\delta x_k = X_k$, $\delta u_k = U_k$: Les grandes lettres représentent, dans les équations qui vont suivre, des éléments de E_n ou de ses puissances extérieures.

De ce que tous les écoulements sont incompressibles on tire

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial x_i}\left(U_i - \frac{\partial u_i}{\partial x_k} X_k\right) = 0 \qquad \text{(dans tout } D_t\text{)}$$

et, de ce qu'ils s'effectuent en respectant S :

$$(2) \qquad \alpha_i\left(U_i - \frac{\partial u_i}{d x_k} X_k\right) = 0 \qquad \text{(sur } S_t\text{)}$$

les α_i étant les cosinus directeurs de la normale sortante au point courant de S_t.

On convient enfin que « la modification conserve les circulations » : le long d'une ligne fluide fermée $\gamma \subset \{\mu\}$, la circulation $\int u_i dx_i$ ne dépend pas de λ (elle ne dépend pas non plus de t, d'après le théorème de Kelvin). Cela veut dire, si l'on préfère, que les états de mouvement « modifiés » se définissent en déformant les lignes tourbillon tout en conservant à chaque tube tourbillon son intensité. On en tire facilement l'existence d'une fonction G, uniforme sur tout D_t, à valeurs dans E_n, telle que

$$U_i - \frac{\partial u_k}{\partial x_i} X_k = \frac{\partial G}{\partial x_i}.$$

Soit

$$\zeta_{ik} = \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_k}$$

le tourbillon tensoriel. Formons

$$I = \int_{D_t} \zeta_{ik} X_i \wedge X_k \, d\tau \qquad (d\tau, \text{ élément de volume de } \{x\}).$$

THÉORÈME — *L'expression* $I \in E_n^{\wedge 2}$, *forme différentielle extérieure de degré* 2 *sur* $\{\lambda\}$, *est invariante par rapport à* t.

On le montre en notant d'abord que, en vertu de l'incompressibilité, $d\tau$ définit aussi bien sur $\{\mu\}$ que sur $\{x\}$ une mesure indépendante de t et que I s'exprime ainsi par une intégrale étendue à $D \subset \{\mu\}$, d'où

$$\frac{dI}{dt} = \int_D \left(\frac{\varpi \zeta_{ik}}{\varpi t} X_i \wedge X_k + 2\zeta_{ik} \frac{\varpi X_i}{\varpi t} \wedge X_k\right) d\tau.$$

Comme

$$\frac{\varpi \zeta_{ik}}{\varpi t} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\frac{\partial u_j}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_j}\frac{\partial u_j}{\partial x_i} \qquad \text{(équations de Helmholtz)}$$

et ([2])

$$\frac{\mathcal{D}X_i}{\mathcal{D}t} = U_i,$$

cela donne

$$\frac{dI}{dt} = 2\int_{D_t} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\frac{\partial u_j}{\partial x_k} X_i \wedge X_k + \zeta_{ik} U_i \wedge X_k\right) d\tau.$$

Il n'y a qu'à multiplier extérieurement par G la relation (2), intégrer sur S_t, puis transformer l'intégrale de surface par la formule d'Ostrogradsky dans $\{x\}$ pour obtenir, compte tenu de (1), la nullité de dI/dt.

En multipliant extérieurement p formes identiques à I, à la dénomination des variables près, on obtient plus généralement une forme différentielle extérieure sur $\{\lambda\}$, de degré $2p$, invariante par rapport à t. Si l'on intègre cette forme sur un morceau de sous-variété différentiable de $\{\lambda\}$, de dimension $2p$, on obtient un *invariant intégral* : on peut dire encore que, *sur une famille différentiable de dimension paire d'écoulements du fluide est définie une mesure invariante à l'égard du temps*.

On pourrait obtenir des invariants assez analogues en adaptant au système fluide certains raisonnements classiques fournissant les invariants intégraux d'un système mécanique à un nombre fini de degrés de liberté, rattachés au principe variationnel de Hamilton. Mais les résultats présents sont substantiellement différents : soulignons notamment que les δx_k *ne sont pas astreints à respecter les liaisons mécaniques du fluide* (incompressibilité et présence de la paroi S); seuls les u_k sont affectés par ces liaisons (ce qui permet, par exemple, dans chaque « état modifié », la détermination des u_k à partir du seul *champ tourbillonnaire*, dont on a précisé plus haut la règle de modification). Au fond, nous dégageons ici une « physionomie hamiltonienne » pour les lois d'évolution d'une structure tourbillonnaire, lois qui peuvent s'énoncer en faisant abstraction du fluide matériel qui en est le support. Un tel caractère hamiltonien est déjà bien connu dans le *cas bidimensionnel d'un ensemble fini de tourbillons ponctuels* ([3]).

([1]) Des exemples simples permettraient de montrer que de telles familles différentiables d'écoulements existent. Nous n'abordons pas ici la question de savoir si le fait de supposer que les modifications à un instant initial t_0 dépendent différentiablement de λ suffit à assurer à la famille des mouvements consécutifs les caractères de différentiabilité voulus.

([2]) Noter qu'il n'est pas indispensable d'invoquer à titre local la commutativité de différentiations qu'implique cette égalité, mais seulement en intégrale sur des parties de $\{x\}$. De façon analogue, dans l'égalité (1), la dérivation $\partial/\partial x_i$ peut n'être définie qu'à titre distributionnel.

([3]) Le fait que les équations d'évolution sont, dans ce cas, des équations canoniques, sert de base, notamment, à des considérations de L. Onsager sur la turbulence à deux dimensions (*Nuovo Cimento*, 9e série, 6, suppl., 1949, p. 279).

ASTROPHYSIQUE. — *Effet de l'absorption interstellaire sur les magnitudes hétérochromes*. Note de M[lle] **Renée Canavaggia**, présentée par M. André Danjon.

On donne une interprétation qualitative très générale de l'effet de l'absorption interstellaire sur les magnitudes hétérochromes. Remarque sur la fréquence effective.

Je cherche à préciser comment les lois de rougissement interstellaire valables pour les magnitudes hétérochromes diffèrent de la loi de rougissement monochromatique (supposée connue et constante). La question a été souvent étudiée. [On peut citer, pour la photométrie en trois couleurs, les communications de A. M. Rozis-Saulgeot (1) et de V. M. Blanco (2)].

J'ai pensé qu'il était intéressant de la reprendre sous une forme un peu différente.

Soit un rayonnement considéré à des degrés divers de rougissement. Les rougissements introduisent, pour une radiation, des excès de magnitude proportionnels aux rougissements (ou si l'on veut qui sont une mesure du rougissement), l'échelle des magnitudes étant seulement d'autant plus dilatée que la radiation est plus violette. Nous allons voir au contraire que les magnitudes hétérochromes subissent des fluctuations, et nous allons étudier ces fluctuations (pour un récepteur donné), par comparaison avec les magnitudes monochromes relatives à la longueur d'onde effective de Strömgren et Wesselink. Cette longueur d'onde, attachée au récepteur, est définie par

$$\lambda_0 = \frac{\int \lambda \varphi(\lambda)\, d\lambda}{\int \varphi(\lambda)\, d\lambda},$$

où $\varphi(\lambda)$ est la courbe de sensibilité du récepteur.

Elle jouit de la propriété que, quand le rayonnement incident, $I(\lambda)$, est linéaire en λ, on a

$$\int I(\lambda)\,\varphi(\lambda)\, d\lambda = I(\lambda_0) \int \varphi(\lambda)\, d\lambda.$$

Dans le cas général :

$$\int I(\lambda)\,\varphi(\lambda)\, d\lambda = I(\lambda_0) \int \varphi(\lambda)\, d\lambda + \text{Complément},$$

le complément étant positif ou négatif suivant que la courbure du rayonnement incident, en λ_0, est positive ou négative.

Considérons, pour un rayonnement incident, $I(\lambda)$, et un récepteur $\varphi(\lambda)$

la différence :

$$\Delta m = m_{\text{hétéro}} - m_{\text{mono}} = -2,5\left[\log\frac{\int I(\lambda)\,\varphi(\lambda)\,d\lambda}{\int \varphi(\lambda)\,d\lambda} - \log I(\lambda_0)\right].$$

J'ai fait des calculs portant sur :

Les récepteurs de la photométrie en trois et en six couleurs;

Le Corps Noir à 25 000° à divers degrés de rougissement (allant de 0 à 8; le rougissement unité est le rougissement V — I = 1 de la photométrie en six couleurs);

Un rayonnement plus froid, voisin du corps noir à 6 000°.

La loi de rougissement monochromatique utilisée est la loi de Divan-Whitford ([3]).

Considérons d'abord les résultats concernant le corps noir à 25 000°. Les Δm, portés en fonction du rougissement, ont la même allure générale pour toutes les couleurs. Pour le rougissement nul, Δm est négatif (la mesure hétérochrome donne un éclat plus fort que la mesure monochrome). Puis Δm décroît en valeur absolue, s'annule, passe par un extremum, après quoi il recommence à prendre des valeurs négatives de plus en plus grandes (pouvant atteindre 0,3 pour certaines couleurs).

Pour le rayonnement à 6 000°, la variation de Δm est de même nature, mais avec un décalage : la première phase est écourtée, quelques fois même absente.

On voit facilement ce qui se passe : pour le corps noir à 25 000°, le maximum d'intensité se situe vers 1000 Å. Les Couleurs se trouvent toutes sur la pente qui descend vers le rouge, dans une région de courbure positive. Sous l'effet progressif de l'absorption interstellaire, le maximum du rayonnement incident se déplace vers le rouge, atteint chacune des Couleurs (qui se trouve alors dans une région de courbure négative). Le Δm passe par son extremum. Le maximum continuant à se déplacer, une nouvelle phase commence, où les Couleurs retombent dans une région de courbure positive (la branche qui monte vers le rouge). Les éclats se trouvent renforcés. Tout se passe comme si l'absorption était plus efficace dans la première phase, moins efficace dans la seconde phase. Dans cette seconde phase, les magnitudes hétérochromes résistent à l'absorption.

A. M. Rozis-Saulgeot a déjà signalé qu'un corps moins chaud se comportait, au point de vue du rougissement, comme un corps plus chaud déjà rougi.

Les Δm permettent de mieux comprendre certaines caractéristiques des lois de rougissement hétérochromatiques déjà établies différemment, et d'en établir d'autres.

Remarque sur la fréquence effective. — La longueur d'onde effective λ_0

n'est pas la seule longueur d'onde qu'on ait attaché à un récepteur. Dans le Mémoire déjà cité, A. E. Whitford constate (dans un cas particulier) qu'on fait baisser l'écart entre magnitudes hétérochromes et monochromes en substituant à la longueur d'onde effective le ν effectif :

$$\nu_0 = \frac{\int \nu\varphi(\nu)\,d\nu}{\int \varphi(\nu)\,d\nu}.$$

On peut se demander s'il y a avantage en général à se référer au ν effectif. Il est facile de voir qu'il n'en est rien. Le ν_0 se rapporte (de par sa définition) à une radiation plus violette que la longueur d'onde effective, à une radiation plus absorbée par l'absorption interstellaire. Pour cette raison, le fait de se référer au ν effectif diminue l'écart entre magnitudes hétérochromes et magnitudes monochromes pour les rougissements moyens, mais il augmente cet écart pour les grands rougissements.

(1) A. M. Rozis-Saulgeot, *Ann. Astrophys.*, 19, 1956, p. 274.
(2) V. M. Blanco, *Astrophys. J.*, 123, 1956, p. 64.
(3) A. E. Whitford, *Astron. J.*, 63, 1958, p. 201.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Influence d'ions étrangers sur la semi-conductibilité des bioxydes de manganèse.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Chevillot** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a précisé le caractère semi-conducteur intrinsèque de β-MnO_2, qui est lié au recouvrement des orbitales 3 *d* du manganèse. L'influence d'ions Th^{4+} dans le réseau ne modifie pas le caractère intrinsèque, mais diminue fortement la semi-conductibilité aussi bien pour β-MnO_2 que pour γ-MnO_2.

Nous avons étudié deux séries de phénomènes, dans le domaine 20 à 80° C, puis dans celui de — 50 à + 650° C. Nous donnons les résultats relatifs au domaine 20 à 80° C.

Nous avons tout d'abord précisé, sans équivoque possible, le caractère semi-conducteur de β-MnO_2 en éliminant par un dispositif expérimental convenable les causes d'erreurs et de non-reproductibilité dues à la texture fine pulvérulente des échantillons. Pour β-MnO_2, nous avons pu ainsi déterminer une énergie d'activation W = 3 000 cal/mole qui correspond à une largeur de 0,26 eV pour la bande interdite.

La variété β-MnO_2 étant stœchiométrique, et les échantillons analysés étant de plus chimiquement exempts d'impuretés, nous sommes conduits à admettre qu'il s'agit là d'une semi-conductibilité intrinsèque.

Conformément aux premiers résultats de l'un de nous (1) nous avons confirmé la valeur de l'énergie d'activation de 8 000 cal/mole pour la

variété γ-MnO_3, c'est-à-dire la valeur de 0,7 eV pour la largeur de la bande interdite. Nous savons, par ailleurs, que la variété γ-MnO_2 n'est pas stœchiométrique, mais cette seule valeur de la largeur de bande interdite ne peut permettre, malgré tout, d'affirmer que la semi-conductibilité est due uniquement aux seuls défauts de stœchiométrie. Dans ce cas, le caractère partiel intrinsèque de la semi-conductibilité de γ-MnO_2 doit être envisagé.

En tenant compte de la structure cristalline de β-MnO_2, nous suggérons que sa semi-conductibilité est due au recouvrement des orbitales 3 *d* des atomes de manganèse. Par contre, malgré les incertitudes sur la structure cristalline de γ-MnO_2, nous pouvons penser que ce recouvrement est moindre, ou ne se produit que pour certains atomes seulement. Ceci expliquerait alors la valeur nettement supérieure de la largeur de la bande interdite. On peut donc considérer pour la variété γ une semi-conductibilité mixte à la fois intrinsèque et par non-stœchiométrie.

Cette interprétation nous paraît d'ailleurs compatible avec les valeurs des résistivités obtenues pour β-MnO_2 et γ-MnO_2 qui sont respectivement de 115 et 4 400 Ω/cm.

Pour confirmer ces résultats d'une part, et étudier les mécanismes d'autre part, nous avons examiné l'influence d'ions étrangers introduits dans le réseau. L'introduction de ces ions a été faite par une méthode par fusion sèche, décrite par l'un de nous [2]. Nous avons ainsi envisagé le cas des ions Th^{4+}, Al^{3+}, Li^+. Pour Li^+, nous n'avons d'ailleurs jamais obtenu que la structure de β-MnO_2 quelle que soit la valeur du rapport des nombres d'ions Li^+/Mn^{4+}. Par contre, pour les ions Al^{3+} et Th^{4+}, nous obtenons la structure de β-MnO_2, pour des valeurs de rapports Al^{3+}/Mn^{4+} ou Th^{4+}/Mn^{4+} inférieures à 1/250 environ. Pour des valeurs supérieures, nous obtenons un mélange de structures β et γ-MnO_2 et ceci, sensiblement jusqu'à la valeur 1/100 de ce rapport. Pour des valeurs supérieures, nous obtenons la seule variété γ-MnO_2. Les structures obtenues ont été confirmées par les diagrammes X, et par les courbes de décomposition thermique. Les résultats des mesures sont résumés dans le tableau suivant relatif au seul ion Th^{4+}; les résultats relatifs à Al^{3+} et Li^+ devant faire l'objet d'une autre publication.

Variété MnO_2.	Rapport Th^{4+}/Mn^{4+}.	W(cal).	ΔE(eV).	ρ 20°C Ω.cm.	Domaine de température (°C).
γ..............	0	8 277	0,70	4 400	20-80
β..............	0	3 000	0,26	115	»
β..............	1/1 000	3 688	0,32	500	»
β..............	1/500	2 937	0,25	530	»
$\beta+\gamma$..........	1/250	4 476	0,40	620	»
γ..............	1/100	4 954	0,43	5 510	20-40
γ..............	1/100	7 223	0,63	–	40-80

Ces résultats montrent que dans le cas de Th^{4+}, l'ion introduit n'accroît jamais la valeur de la bande interdite. Par contre, la résistivité pour chaque variété croît assez fortement par rapport à la résistivité obtenue sans ion étranger. Il semble donc que l'ion Th^{4+} tend à s'opposer à la conductibilité électronique.

L'encombrement stérique de l'ion Th^{4+} est nettement plus important que celui d'un ion Mn^{4+} (le rayon ionique de Th^{4+} est à peu près deux fois plus grand que celui de l'ion Mn^{4+}). On peut penser qu'il se crée au voisinage des ions Th^{4+} des déformations et des lacunes s'opposant à la libre circulation des électrons.

D'ailleurs, les déformations du réseau et ces lacunes créées peuvent être telles que précisément le réseau de β-MnO_2 se détruit et conduit à la formation de celui de γ-MnO_2. Cependant, il n'est pas non plus exclu que les ions Th^{4+} diminuent également la concentration des électrons libres, par couplage des deux électrons $6\,d$ du thorium avec des électrons $3\,d$ du manganèse.

La suite de l'étude sur des gammes de température plus étendues, ainsi qu'avec les ions Li^{+} et Al^{3+}, nous permettra de préciser mieux nos hypothèses interprétatives de ces résultats.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) J. Brenet et R. Declerck, *IIIe Réunion Inter. Réact. du Solide*, Madrid, 1956, vol. III (sous presse).

(2) J. Brenet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 783.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la structure de bandes du tellure.*

Note de M. **Alexandre Pires de Carvalho**, présentée par M. Louis de Broglie.

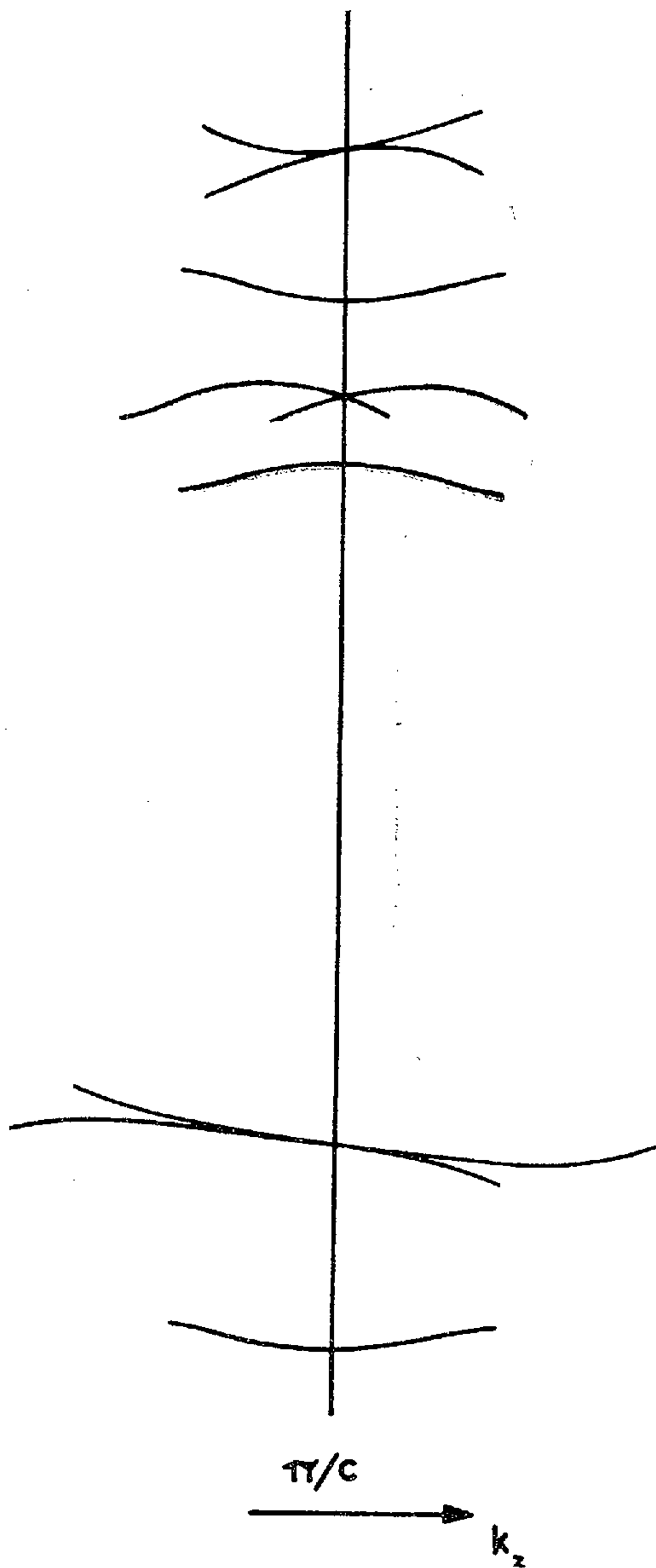
On a calculé la structure de bandes du tellure dans une approximation de liaison forte. Le calcul se simplifie en introduisant dès le départ les opérations de symétrie d'axe hélicoïdal, ce qui se fait au mieux en considérant le cristal comme déduit d'un seul atome par translations et rotations. Une comparaison semi-phénoménologique avec l'expérience est satisfaisante.

Pour déterminer la structure des bandes du tellure on a appliqué un processus différent de celui de Reitz (1). On considère que le cristal se déduit d'un seul atome par des opérations combinées de translation et rotation, au lieu de le déduire d'une maille élémentaire à trois atomes par des translations pures.

La fonction d'onde de Bloch, supposée normalisée, peut être donnée par l'expression

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{j,n} A_j\, e^{in\alpha} \varphi_{j,n}(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

La somme sur j porte sur les différents niveaux atomiques, la somme sur n sur les différents atomes de la chaîne; $\alpha = k_z c/3$, c étant le paramètre du réseau cristallin. On suppose en plus que les orbitales atomiques $\varphi_{j,n}(\vec{r} - \vec{r}_n)$



se déduisent les unes des autres par rotation translation et sont des fonctions p, les seules qui soient intéressantes, au moins en première approximation.

Les éléments de matrice sont alors donnés par

$$H_{jk} = (p_{j,n} | W' | p_{k,n}) + e^{-i\alpha}(p_{j,n+1} | W' | p_{k,n}) + e^{i\alpha}(p_{j,n} | W' | p_{k,n+1}),$$

en supposant qu'il n'y a interaction qu'entre atomes voisins. Avec les notations de Reitz il en résulte l'équation séculaire

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon+\omega(\sigma-\pi)e^{-i\alpha}+\omega(\sigma-\pi)e^{i\alpha} & -\sigma e^{i\alpha} & -\pi e^{-i\alpha}-\omega(\sigma-\pi)e^{i\alpha} \\ -\sigma e^{-i\alpha} & -\varepsilon+\omega(\sigma-\pi)e^{-i\alpha}+\omega(\sigma-\pi)e^{i\alpha} & \omega(\sigma-\pi)e^{-i\alpha}+\pi e^{i\alpha} \\ -\omega(\sigma-\pi)e^{-i\alpha}-\pi e^{i\alpha} & \pi e^{-i\alpha}+\omega(\sigma-\pi)e^{i\alpha} & -\varepsilon+\eta \end{vmatrix} = 0$$

ou, en négligeant les termes d'ordre supérieur à ω,

$$\begin{aligned} &\varepsilon^3-\varepsilon^2[\eta+4\omega(\sigma-\pi)\cos\alpha] \\ &\quad -\varepsilon[2\pi^2+\sigma^2+4\pi\omega(\sigma-\pi)\cos 2\alpha-4\eta\omega(\sigma-\pi)\cos\alpha] \\ &\quad +\sigma^2\eta-2\sigma\pi^2\cos 3\alpha-4\sigma\pi\omega(\sigma-\pi)\cos\alpha+4\pi^2\omega(\sigma-\pi)\cos\alpha=0. \end{aligned}$$

L'équation séculaire qui, d'après Reitz, est du neuvième degré en ε, pour le cas non dégénéré, se transforme de cette façon en trois équations du troisième degré, obtenues en remplaçant successivement α par $k_z c/3$, $(k_z c/3)+(2\pi/3)$, $(k_z c/3)+(4\pi/3)$. Pour $k_z=\pi/c$ la première et la troisième équations sont les mêmes et ont la racine $\varepsilon=\sigma+\omega(\sigma-\pi)$. Les maxima et minima de ε ne sont pas exactement aux points $k_z=\pi/c$, mais symétriquement disposés par rapport à la droite $k_z=\pi/c$, le déplacement k_0 étant donné par

$$k_0=3\sqrt{3}\,\omega(\sigma-\pi)\frac{\varepsilon^2+2\varepsilon\pi-\varepsilon\eta+\sigma\pi-\pi^2}{9\sigma\pi^2 c}$$

La figure indique l'allure des bandes au voisinage de $k_z=\pi/c$.

On détermine ensuite les valeurs des paramètres σ, π, η à partir des coefficients de dilatation thermique et de compressibilité du tellure, et en tenant compte des largeurs des bandes interdites pour de la lumière polarisée transversalement et parallèlement à l'axe c ([2]).

Les valeurs trouvées sont à peu près : $\sigma=2{,}024$ eV, $\pi=-0{,}376$ eV, $\eta=1{,}036$ eV.

Avec ces valeurs on obtient $k_0\simeq 14{,}5.10^6\ \text{cm}^{-1}$. En utilisant les valeurs expérimentales de Fukoroi ([3]) pour les masses effectives des électrons et des trous, $m_e\simeq 0{,}68$ m, $m_t\simeq 0{,}79$ m, et en partant de l'expression

$$E_{\parallel}-E_{\perp}=\frac{\hbar^2}{2(m_e+m_t)}k_0^2$$

très facile à déduire, on trouve $k_0\simeq 11{,}5.10^6\ \text{cm}^{-1}$.

On voit que les valeurs calculées et expérimentales sont en accord.

Par ailleurs, les masses effectives longitudinales pour des trous au sommet de la bande de valence et pour des électrons au fond de la bande de conduction se déduisent directement de la théorie. On trouve $m_e\simeq 0{,}45$ m et $m_t\simeq -1{,}48$ m, valeurs peu éloignées des valeurs expérimentales.

Les calculs détaillés seront publiés prochainement ailleurs.

([1]) J. R. Reitz, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1233.

(2) J. J. LOFERSKI, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 707.
(3) T. FUKOROI et autres, *Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A, 1, 1949, p. 373.

MAGNÉTISME. — *Résonance magnétique du cobalt polycristallin à* 35 500 Mc/s *en fonction de la température*. Note (*) de M. **GEORGES ASCH**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'incidence des variations de l'énergie magnétocristalline sur la courbe de résonance d'un ferromagnétique polycristallin. Pour une telle étude, le cobalt est un élément de choix puisque, dans l'intervalle de températures de — 80 à + 400° C dans lequel nous avons effectué nos mesures, son énergie d'anisotropie subit des variations importantes (1); en particulier au voisinage de 260° C l'énergie d'anisotropie magnétocristalline devient minimum.

Les mesures ont porté sur du cobalt électrolytique du Haut-Katanga fondu et pur à 99,9 %. L'échantillon étudié se présente sous la forme d'un disque plan de diamètre 9,2 mm et d'épaisseur 0,16 mm; sa surface a été polie à l'alumine avant qu'il ne soit recuit 1 h à 900° C sous atmosphère d'hydrogène purifié afin de faire disparaître les tensions internes introduites par le polissage mécanique. Cet échantillon constitue le fond d'une cavité rectangulaire résonnant par transmission à une fréquence voisine de 35 500 Mc/s. On mesure, en fonction de la grandeur du champ magnétique statique, la variation de la puissance H. F. transmise, qu'entraîne l'application de ce champ.

Lorsqu'on ne tient pas compte de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, le champ magnétique intérieur H, à la résonance, est lié à la fréquence f par la relation de Kittel :

$$f = \frac{\gamma}{2\pi}(\mathrm{BH})^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{où} \quad \gamma = g\frac{e}{2mc},$$

g étant le facteur de décomposition spectroscopique. Lorsque l'anisotropie magnétique du cobalt est notable, l'orientation désordonnée des cristallites entraîne une dispersion de leurs champs de résonance qui cause un déplacement du maximum d'absorption par rapport à la valeur du champ donnée par la formule de Kittel. De plus, par suite du non-parallélisme des aimantations dans les différents cristallites, il existe entre ceux-ci des interactions magnétiques dont la grandeur est difficilement calculable. Nos mesures (*fig.* 1) montrent que lorsque la température croît, le champ de résonance augmente et devient maximum vers 260° C. Nous n'avons pu distinguer dans la variation du champ de résonance la part due à l'existence d'un champ correctif variable avec la température

et tenant compte des effets de l'anisotropie magnétocristalline et la part due à une variation possible du facteur g. Néanmoins, au voisinage de 260° C l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est minimum et il est possible d'appliquer la formule de Kittel pour déterminer g. A 260° C, l'aimantation M ayant la valeur 1385,2 gauss, le champ intérieur à la résonance étant de 5 826 Oe et la fréquence de mesure étant de 35 500 Mc/s, le calcul donne : $g = 2{,}18 \pm 0{,}03$.

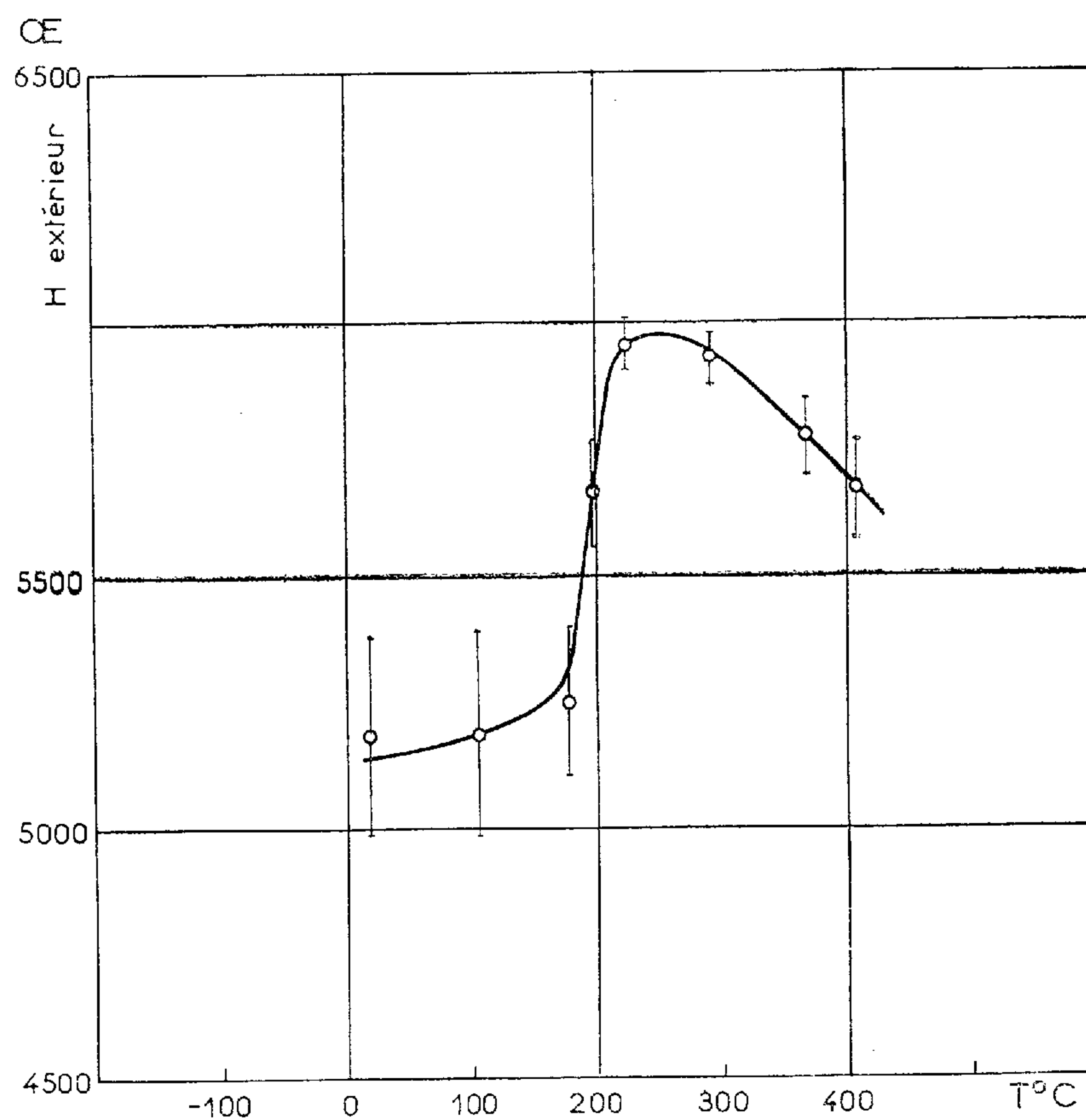


Fig. 1.

Notons que les mesures à la température ambiante du facteur magnéto-mécanique g' par effet Einstein-de Haas [2] ont conduit à la valeur $g' = 1{,}849$.

Kittel [3] et Van Vleck [4] ont établi une relation entre g et g'. Celle-ci s'exprime, en première approximation, par la relation simple bien connue : $g - 2 \simeq 2 - g'$. En fait, lorsque la contribution du moment orbital devient importante, il convient d'utiliser la relation rigoureuse qui se déduit aisément des calculs de Kittel et Van Vleck :

$$g - 2 = \frac{2 - g'}{g' - 1}. \qquad (1)$$

A partir de $g' = 1,849$ mesuré à température ambiante, la formule (1) donne $g = 2,178$ en bon accord avec le résultat de la mesure de résonance faite à 260° C : $g = 2,18$. Si l'on admet que, pour le cobalt g est indépendant de la température comme c'est le cas pour le fer ([5]) et le nickel ([7]), cet accord constitue une vérification de la formule (1).

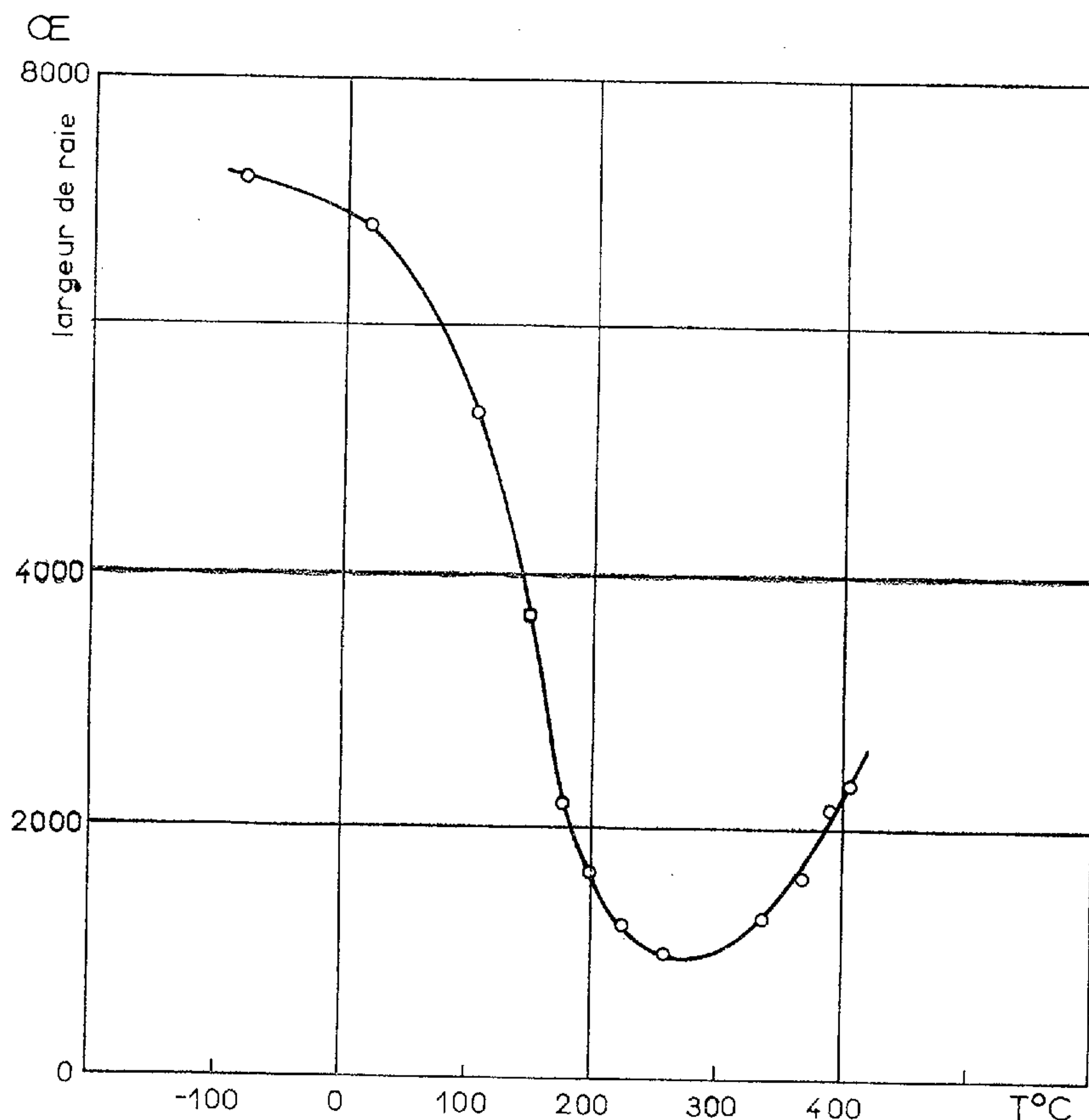


Fig. 2.

Les largeurs de raie portées sur la figure 2 correspondent à la largeur à mi-hauteur de la courbe représentative en fonction du champ de l'absorption μ_2, qui est définie à partir de la perméabilité H. F. μ par la relation $\mu = \mu_1 - j\mu_2$. C'est en effet à cette hauteur, qu'en l'absence d'anisotropie magnétique la largeur est égale à $2/\gamma T_2$, T_2 étant le temps de relaxation défini dans les équations de Bloch. La largeur de raie devient minimum au voisinage de 260° C. A cette température, la demi-largeur de la raie d'absorption est de l'ordre de 500 Oe correspondant à un temps de relaxation T_2 : $0,8 . 10^{-10}$ s.

Conclusion. — Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline dans la résonance magnétique du cobalt polycristallin. La décroissance de l'énergie magnéto-

cristalline entraîne une augmentation du champ de résonance et une diminution de la largeur de raie : le champ de résonance est maximum et la largeur de raie minimum au voisinage de 260° C, température où l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est elle-même minimum.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) W. Sucksmith et J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, A 223, 1954, p. 362.
(2) G. G. Scott, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1497.
(3) C. Kittel, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 743.
(4) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 266.
(5) G. Asch, inédit.
(6) N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 572.

(*Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur les moteurs d'induction dissymétriques.* Note (*) de M. **Michel Poloujadoff**, présentée par M. Georges Darrieus.

Les moteurs d'induction dissymétriques ont été étudiés par des décompositions en composantes symétriques (1) ou en série de Fourier (2). La méthode qui est exposée ici est directe, et donne lieu, soit à des calculs de séries, soit à des calculs point par point.

Considérons le moteur de la figure. Il a $2p$ pôles saillants. La longueur de l'entrefer en M est une fonction périodique de θ, période π/p. Le rotor porte une cage d'écureuil.

Nous voulons prouver que, lorsque l'inducteur est parcouru par un courant $i = I_m \cos\omega t$, le rotor tournant à la vitesse $v\omega/p$, les barres de la cage sont parcourues par des courants de la forme

(1) $$J = S(\theta)\sin\omega t + C(\theta)\cos\omega t,$$

où θ représente l'abscisse angulaire de la barre considérée; $S(\theta)$ et $C(\theta)$ sont deux fonctions de période $2\pi/p$, de valeur moyenne nulle.

Pour cela, nous considérerons un cadre formé par deux barres consécutives de la cage, et les portions d'anneaux qui les réunissent; nous désignerons par q le nombre des barres, ou des cadres élémentaires et nous appellerons $a_k (1 \leqq k \leqq q)$ l'abscisse angulaire du centre du $k^{\text{ième}}$ cadre; on a $a_k = a_0 + 2k\pi/q$.

La mutuelle inductance entre le primaire et le $k^{\text{ième}}$ cadre est une fonction $M(a_k)$ de période $2\pi/p$ et de valeur moyenne nulle.

Pour étudier la self-inductance de ce cadre, supposons-le parcouru par un courant j_k.

Si $Q(a_k)$ représente la perméance de la portion d'entrefer située à l'intérieur de la bobine, et si Q_T représente la perméance totale de l'entrefer, le flux à

travers $k^{\text{ième}}$ cadre, en présence des $q-1$ autres cadres, sera égal à

$$\varphi = j_k\,Q(a_k)\left[1-\frac{Q(a_k)}{Q_T}\right]-\frac{Q(a_k)}{Q_T}\sum_{k'\neq k} j_{k'}\,Q(a_{k'}).$$

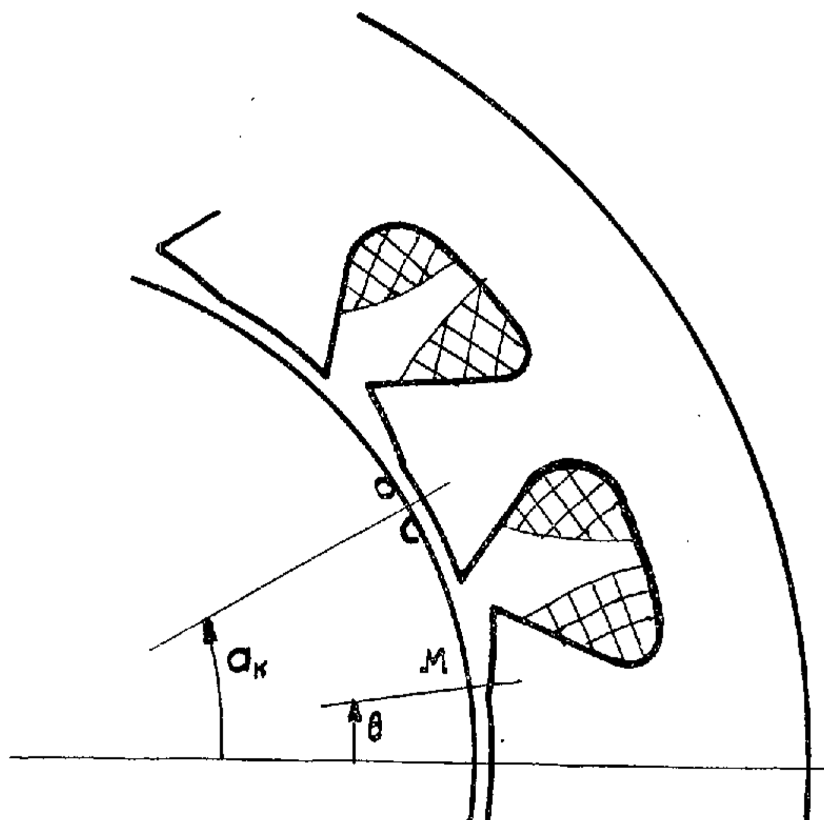
Si l'on fait maintenant l'hypothèse :

$$(2)\qquad \sum_1^q j_k\,Q(a_k)=0,$$

φ devient

$$\varphi = j_k Q(a_k).$$

En ajoutant à $Q(a_k)$ la self-inductance propre des encoches, soit l, on obtient une self-inductance *cyclique* totale de chaque cadre, soit $L(a_k)$. L est une fonction de période π/p.



Le calcul de j_k se trouve donc ramené, en remplaçant a_k par θ et en supposant que le rotor tourne à une vitesse $v\omega/p$, à la résolution de l'équation

$$Rj+\frac{d}{dt}(Lj)=-\frac{d}{dt}(Mi),$$

c'est-à-dire au calcul de la fonction

$$j=-\frac{e^{-\int_{t_0}^{t}\frac{R}{L}dt}}{L}\int_{t_0}^{t}\frac{d(Mi)}{dt}\,e^{\int_{t_0}^{t}\frac{R}{L}dt}\,dt$$

$$=-\frac{Mi}{L}+\frac{R}{L}e^{-\int_{t_0}^{t}\frac{R}{L}dt}\int_{t_0}^{t}\frac{Mi}{L}e^{\int_{t_0}^{t}\frac{R}{L}dt}\,dt.$$

Comme $L(\theta)$ est une fonction périodique toujours positive, donc de valeur

moyenne non nulle, on pourra écrire

$$\int_{t_0}^{t} \frac{R}{L}\,dt = \frac{p}{\nu\omega}\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{R}{L(\theta)}\,d\theta = l(\theta - \theta_0) - \lambda(\theta_0) + \lambda(\theta),$$

$$\exp\int_{t_0}^{t} \frac{R}{L}\,dt = K e^{l\theta}[m + \mu(\theta)],$$

m est une constante, $\lambda(\theta)$ et $\mu(\theta)$ sont périodiques de valeur moyenne nulle.

j s'écrit alors

$$-\frac{M(\theta)}{L(\theta)} I_m \cos\omega t + \frac{p}{\nu\omega}\frac{RI_m}{L(\theta)}\frac{e^{-l\theta}}{m + \mu(\theta)}\int_{\theta_0}^{\theta}\frac{M(\theta)}{L(\theta)}[m + \mu(\theta)]\,e^{l\theta}\cos\omega t\,d\theta$$

et l'intégration de la somme fera disparaître les exponentielles, laissant un résultat de la forme (1). Il en résulte d'une part que l'hypothèse (2) est cohérente avec les conditions du problème ; d'autre part, que $\sum j_k = 0$ et que la cage réelle est bien équivalente à la superposition des q cadres indépendants.

Le courant dans une barre étant égal à la différence des courants dans deux cadres adjacents, est bien, lui aussi, de la forme (1), ce que nous voulions démontrer.

La méthode qui a servi à démontrer la propriété ci-dessus peut servir à calculer $S(\theta)$ et $C(\theta)$ par des méthodes numériques aussi approchées qu'on voudra. On en déduira alors les inductions et le couple résultants. Tous ces résultats sont également valables pour un rotor symétriquement bobiné.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) *A. I. E. E. Trans.*, 1936, p. 471-476; 1948, p. 643-646.

(2) *A. I. E. E. Trans.*, 1944, p. 245-250.

PHYSIQUE ATOMIQUE — *Résonance optique de la vapeur de cadmium avec les isotopes séparés pairs et impairs.* Note de Mme **Marthe Spitzer**, présentée par M. Francis Perrin.

Des expériences de résonance optique ont été faites sur la vapeur de cadmium avec des isotopes séparés pour la raie 3261 A°. Le taux de polarisation observé a été de 0,95 pour l'isotope 114 et de 0,44 pour les isotopes 111 et 113 au lieu de 0,81 pour le mélange naturel. Ce résultat confirme l'influence du spin nucléaire dans l'explication du phénomène.

La vapeur de cadmium, à des pressions faibles, de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure, présente le phénomène de résonance optique pour les passages ${}^3P_1 - {}^1S_0$ raie 3 261 Å et ${}^1P_1 - {}^1S_0$ raie 2 288 Å. En ce qui concerne le gros du phénomène, on peut considérer l'atome comme un oscillateur

isotrope qui répond à la vibration excitatrice par une vibration de même forme. Ceci est lié à l'existence d'un effet Zeeman normal du fait de l'annulation par compensation du spin électronique. Pour les états en jeu, en effet, on a $j = l$.

Considérons le cas particulier d'une excitation par un faisceau de lumière naturelle se propageant dans la direction du champ magnétique dans lequel se trouve la vapeur. On devrait observer pour un faisceau émis transversalement une polarisation totale, la vibration s'effectuant dans une direction perpendiculaire au champ magnétique.

Or dans des expériences anciennes de P. Soleillet [1] confirmées par des mesures postérieures de divers auteurs [2] la polarisation observée n'est pas totale, que ce soit pour la raie 3 261 Å ou pour la raie 2 288 Å.

L'explication de cette différence peut résider dans le fait que le spin nucléaire non nul des isotopes impairs qui figurent dans le mélange naturel trouble le phénomène par l'existence d'un effet Zeeman anomal de structure hyperfine. Il convenait de vérifier cette hypothèse en refaisant ces expériences non pas avec le mélange naturel mais avec les isotopes séparés.

On a ainsi opéré avec la raie 3 261 Å et les isotopes 114, 111 et 113 dont le spin nucléaire est nul pour le premier, égal à 1/2 pour les autres et l'on a comparé avec le mélange naturel dans le même montage expérimental.

Après des essais effectués avec de la vapeur en tubes scellés, essais qui ont donné des résultats décevants (polarisation observée presque nulle dans tous les cas) dus très probablement à la difficulté d'éliminer les gaz contenus dans la substance pulvérulente qu'on a utilisée, on a pu travailler en tubes ouverts, c'est-à-dire liés continuellement au banc de pompage. Il a fallu utiliser un dispositif (étranglements multiples, clapet de quartz déplacé magnétiquement) qui permette de remettre en place le dépôt d'isotope qui distille pendant les expériences. Les isotopes ont été fournis par l'A.E.R.E., Harwell, Angleterre.

Les résultats acquis récemment et bien que ne possédant qu'un caractère provisoire, confirment largement la théorie de l'influence de l'isotope en liaison avec son spin nucléaire.

Alors que le mélange naturel conduit à un taux de polarisation de 0,81 (un peu plus faible que les résultats anciens), l'isotope pair 114 de spin nucléaire nul fournit un taux de 0,95 s'approchant de très près du résultat théorique 1, les isotopes impairs de spin nucléaire 1/2 fournissent tous deux le nombre de 0,44 qui s'accorde avec la structure hyperfine et son effet Zeeman anomal.

(1) P. Soleillet, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 212.

(2) A. Ellet, *Phys. Rev.* 33, 1929, p. 124; A. Ellet et L. Larrick, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 294; P. Soleillet et Nikitine, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 201.

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Influence de bombardements électroniques de haute énergie sur la conductibilité du germanium.* Note (*) de M. **N'Guyen Van Dong**, Mme **Lydie Koch**, MM. **Pierre Baruch** et **Pierre André**, présentée par M. Francis Perrin.

On signale une anomalie de l'effet électron-voltaïque dans une jonction de Ge bombardée par des électrons de 2 MeV à 100° K [1], [3].

Considérations théoriques. — Si certaines conditions électriques et géométriques d'une jonction N-P sont réalisées, le carré du courant de court-circuit peut être considéré comme proportionnel à la durée de vie des paires « électron-trou » créées par le bombardement :

$$I_{cc}^2 \sim \tau. \tag{1}$$

Les électrons de grande énergie introduisent dans le cristal de semi-conducteur des défauts de Frenkel qui agissent comme centres de recombinaison [2], [3]. D'après la théorie de Hall, Shockley et Read, les variations de τ sont inversement proportionnelles à la concentration N_t des défauts. On a donc, d'après [1],

$$I_{cc}^2 \sim \frac{1}{N_t} \sim \frac{1}{\Phi}, \tag{2}$$

Φ étant le flux intégré des électrons.

Cette relation n'est cependant valable que dans le cas où la concentration des défauts est négligeable devant la concentration initiale des porteurs majoritaires.

Résultats expérimentaux. Interprétation. — La source des électrons monocinétiques est l'accélérateur Van de Graaff de 2 MeV de l'École Normale Supérieure. Nous avons bombardé des diodes N-P de germanium allié à l'indium. L'aire de la jonction est égale à 1 mm² et la région N d'épaisseur 0,08 mm a une résistivité de l'ordre de 2 Ω-cm.

Bombardement à 273° K. — La figure 1 représente les variations de I_{cc}^2 en fonction du flux des électrons incidents, pour la première jonction du type indiqué. La courbe A correspond à un premier bombardement; la courbe B à un deuxième bombardement après un chauffage du cristal à 110° C pendant 20 mn. La relation (2) est vérifiée jusqu'au flux de $3.10^{14}/\text{cm}^2$. Si l'on admet que la section efficace de formation d'un défaut de Frenkel est égale à 48 barns, correspondant à l'énergie de l'électron de 2 MeV, on trouve que la concentration des défauts correspondant à ce flux serait égale à $6.10^{14}/\text{cm}^3$, soit les 3/4 de la concentration initiale des porteurs majoritaires. Le calcul suppose l'absence de toute guérison au cours du bombardement.

Bombardement à 100° K. — Les résultats obtenus à cette température sont entièrement différents. Le courant décroît d'abord, puis augmente et de nouveau diminue (*fig.* 2, courbe A). L'expérience a été reprise 14 h après, le cristal ayant été chauffé à 110° C durant 15 mn, ce qui permet d'obtenir une régénération partielle des propriétés initiales. Le même phénomène est de nouveau observé (courbe B).

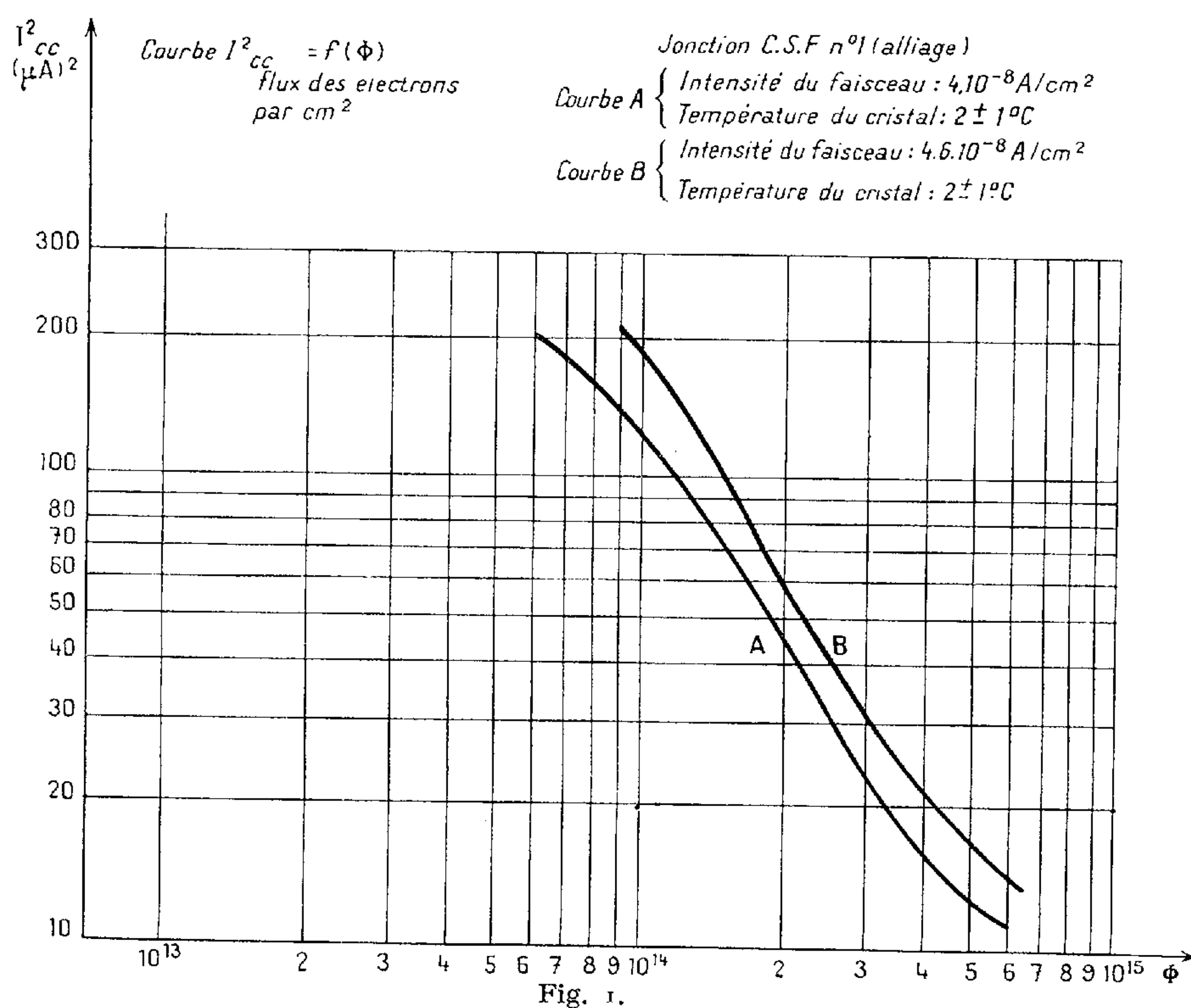


Fig. 1.

On remarque d'abord que dans la région « normale » où le courant décroît, l'écart avec la relation (2) se produit ici pour une valeur de flux d'électrons beaucoup plus faible que dans le cas précédent. Ceci semble s'expliquer par l'absence de guérison des défauts à cette température.

La région « anormale » peut être interprétée à partir de la formule de Shockley-Read, selon laquelle la durée de vie est d'autant plus grande que le niveau de Fermi est plus proche de la position intrinsèque, pour une concentration donnée des centres de recombinaison. D'autre part, on sait ([4]) que le bombardement introduit des centres accepteurs dans le germanium de type N. Donc, pendant le bombardement deux effets antagonistes se produisent :

a. Une augmentation du nombre des défauts de Frenkel;

b. Une diminution du nombre des porteurs majoritaires, produisant un déplacement du niveau de Fermi vers le milieu de la bande interdite.

Le dernier effet peut prédominer, entraînant une remontée de la durée de vie qui peut devenir plus grande que la durée de vie initiale, d'où l'accroissement du courant de court-circuit constaté. Dans ce cas, la relation (1) n'est plus valable.

Le passage de la durée de vie par un minimum au cours du bombardement a directement été observé par Wertheim ([2]) sur du silicium et par l'un de nous sur du germanium ([3]), et dans chaque cas on constate au passage par le minimum, une variation notable de conductivité.

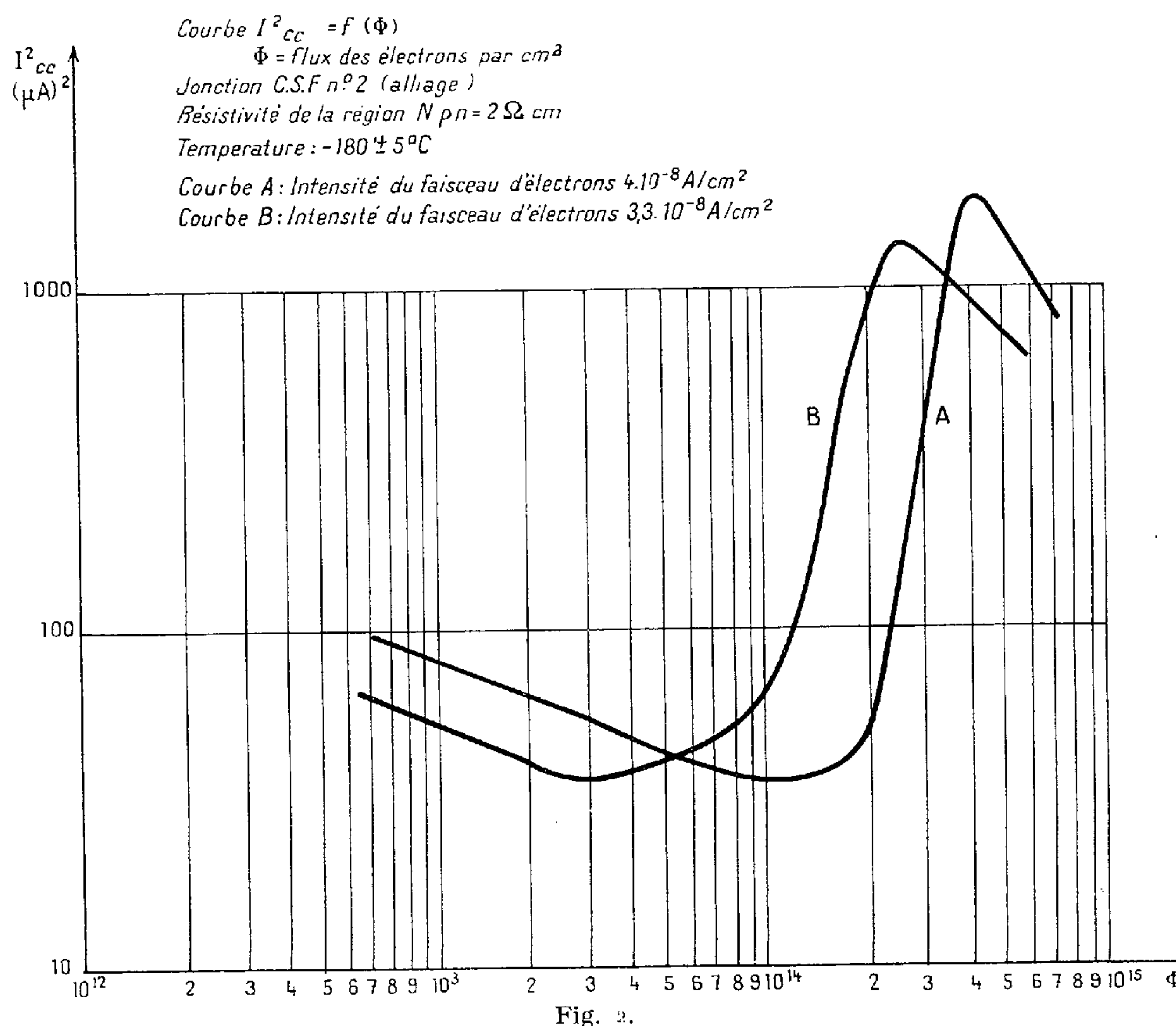


Fig. 2.

Wertheim démontre que, en appliquant la théorie de Shockley-Read, ce minimum se produit pour une conductivité égale à la moitié de la conductivité initiale.

La région qui correspond à une nouvelle décroissance du courant semble indiquer une conversion en type P.

Conclusion. — L'anomalie de l'effet électron-voltaïque constatée dans une jonction de Ge sous l'action des électrons de grande énergie est explicable par la théorie de recombinaison de Shockley-Read si l'on tient compte du déplacement du niveau de Fermi pendant le bombar-

dement. Dans certains cas, il peut donc se produire une remontée du courant de court-circuit, ce qui a été observé.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) L. Koch et N. Van Dong, *Congrès International sur la Physique de l'état solide*, Bruxelles, 1958.

(2) O. L. Curtis, Jr., J. W. Cleland, J. H. Crawford, Jr. et J. C. Pigg, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1161.

(3) P. Baruch et P. André, *Congrès International sur la Physique de l'état solide*, Bruxelles, 1958.

(4) Crawford et Cleland, *Progress in Semi-Conductors*, 2, p. 67, Heywood, Londres, 1957.

(5) G. K. Wertheim, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1730.

(N'Guyen Van Dong et Mme Lydie Koch, *Centre d'Études nucléaires, Saclay;*
P. Baruch et P. André, *École Normale Supérieure.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la section efficace de la réaction* $^{181}Ta(\gamma, p)^{180}Hf$ *produite par des rayons* γ *de* 14,8 *et* 17,6 MeV. Note (*) de MM. **Wilfrid Sébaoun** et **Henri Gauvin**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié la réaction $^{181}Ta(\gamma, p)^{180}Hf$ par la méthode inaugurée par R. Chastel (1) pour l'étude de la réaction (γ, p) sur le cuivre.

A. *Dispositif expérimental.* — La cible est une feuille de tantale spectroscopiquement pur de 0,3 mm d'épaisseur disposée entre deux émulsions nucléaires Ilford E. 1 de 300 μ, comme le montre la figure. L'épaisseur de la cible a été choisie d'une valeur supérieure au parcours des photo-protons de plus grande énergie produits dans le tantale ou l'émulsion photographique.

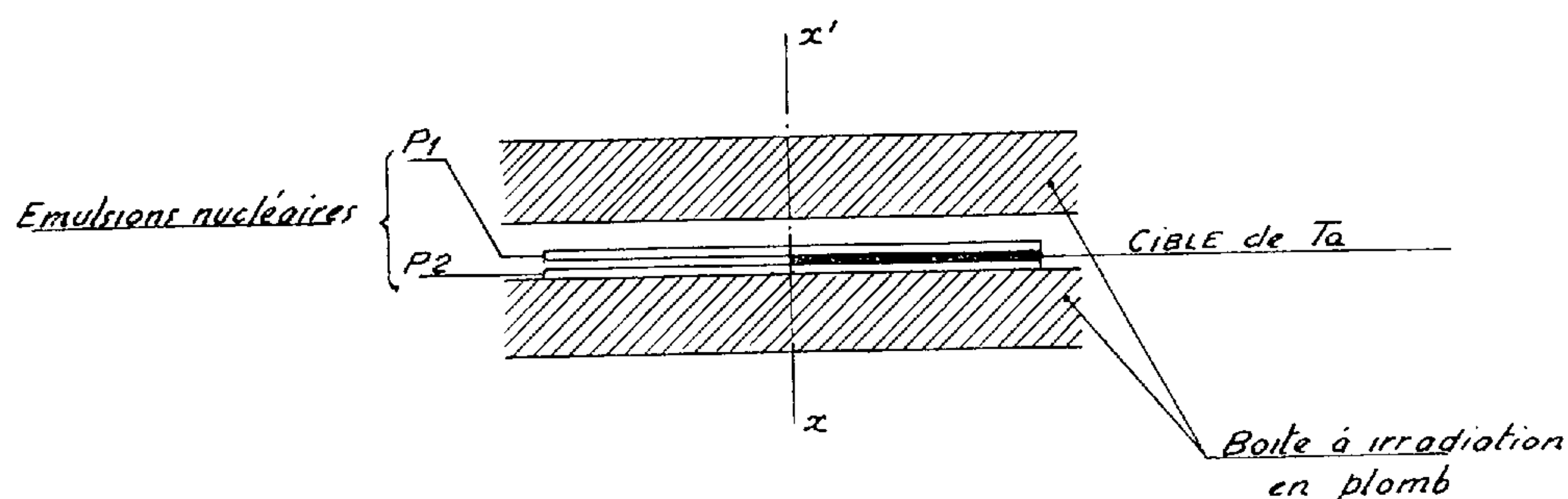
Le rayonnement γ est constitué par les deux raies, d'énergies 14,8 et 17,6 MeV, de la réaction $^7Li(p, \gamma)^8Be \rightarrow 2\,^4He$ produite en bombardant une cible épaisse de lithium, préparée par vaporisation sous vide, par le faisceau de protons de 500 keV d'un accélérateur électrostastique du Laboratoire de Synthèse atomique du C. N. R. S.

Pour diminuer le voile des émulsions dû aux rayons X mous émis par le tube accélérateur, le sandwich cible de Ta + plaques photo était placé dans une boîte à irradiation en plomb munie d'un couvercle de 1 cm d'épaisseur. La boîte à irradiation était animée, à l'aide d'un petit moteur électrique, d'un mouvement de rotation autour de l'axe xx' coïncidant avec l'axe du faisceau de protons, de façon que le rayonnement reçu par le sandwich soit de symétrie cylindrique.

La dose moyenne de rayonnement γ reçu par la cible et les plaques dans la zone examinée est de $1{,}05 \cdot 10^9$ quanta/cm².

B. *Méthode de mesure.* — Le nombre de photo-protons émis par une partie

déterminée de la cible de tantale est mesuré de la manière suivante. On compte les traces de particules ionisantes ayant un point de contact avec la surface de l'émulsion P_1 (en pratique, les traces ayant une extrémité située à une profondeur comprise entre 0 et 1 μ), dans une zone rectangulaire S_c, en regard de la cible de tantale, et dans une zone S_0, symétrique de S_c par rapport à xx', en regard de l'émulsion P_2. Les traces enregistrées dans la zone S_0 sont dues aux réactions (γ, p), (γ, d), (γ, α) sur les éléments constituant l'émulsion. Soit N_0 leur nombre. On peut admettre que le flux de rayonnement γ reçu par la plaque P_1 est le même que celui reçu par la



plaque P_2. On a, par conséquent, $N_0/2$ traces de particules produites dans P_1 et $N_0/2$ traces de particules produites dans P_2. Soit N_c le nombre de traces enregistrées dans la zone S_c. A cause de la symétrie de l'irradiation, ce nombre comporte $N_0/2$ traces de particules produites dans l'émulsion, et $N_c-(N_0/2)$ traces de particules issues du tantale. Comme la probabilité des réactions (γ, d) et (γ, α) est faible par rapport à la probabilité de la réaction (γ, p), nous avons admis que les $N_c-(N_0/2)$ traces sont dues à des photo-protons.

Pour déterminer la dose de rayonnement γ reçue par la région de la cible en regard de S_c, on compte les étoiles à trois branches produites par la réaction $^{12}C(\gamma, 3\alpha)$ dans le volume d'émulsion délimité par S_0 et S_c. Le nombre moyen de photons par centimètre carré incidents sur S_0 et S_c est donné par la relation

$$\mathcal{N}_e = \nu_c n_\gamma \sigma_e,$$

$\mathcal{N}_e$, nombre d'étoiles enregistrées dans les zones S_0 et S_c;
ν_c, nombre d'atomes de carbone dans le volume d'émulsion examiné;
σ_e section efficace de la réaction $^{12}C(\gamma, 3\alpha)$ pour les deux raies de 14,8 et 17,6 MeV, soit $(1,75 \pm 0,25).10^{-28}$ cm² (²).

La cible de tantale est une source épaisse de photo-protons. Le nombre N de photo-protons sortant de la région de la cible en regard de S_c est donné par la relation

$$N = \int_0^{P_{max}} \frac{n(P)\,PS}{4}\,dP, \qquad (1)$$

$n(P)\,dP$, nombre de photo-protons de parcours compris entre P et $P+dP$, produits dans 1 cm^3 de tantale ;

S, aire de la zone S_c.

La formule (1) peut encore s'écrire

$$N=\frac{n\overline{P}S}{4},$$

n, nombre de photo-protons produits dans 1 cm^3 de tantale ;

$\overline{P}$, parcours moyen des photo-protons dans le tantale. La quantité $n\overline{P}S=4N$ est le nombre de réactions (γ, p) produites dans le volume $\overline{P}S$ de la cible. On a

$$n\overline{P}S=4N=\nu\, n_\gamma \sigma,$$

ν, nombre d'atomes de tantale dans le volume $\overline{P}S$;

σ, section efficace de la réaction $^{181}Ta(\gamma, p)$;

Cette dernière équation permet de calculer σ, connaissant $N=N_c-(N_0/2)$, et le parcours moyen $\overline{P}$, que nous avons évalué égal à 145 μ.

C. *Résultats*. — Nous avons obtenu pour la section efficace de la réaction $^{181}Ta(\gamma, p)\,^{180}Hf$ produite par les raies γ de 14,8 et 17,6 MeV [rapport des intensités $I_{14,8}/I_{17,6}=0,5$ (³)] la valeur

$$\sigma=(1,6\pm 1,2).10^{-26}\ cm^2.$$

L'erreur indiquée comporte les erreurs statistiques sur le dénombrement des traces et des étoiles, et l'imprécision sur la valeur de σ_e adoptée. D'après les résultats de Whalin et Hanson (⁴) la section efficace de la réaction $^{181}Ta\,(\gamma, n)\,^{180}Ta$ par les rayons γ utilisés dans notre expérience, est de $0,21.10^{-24}$ cm. Le rapport $\sigma_{\gamma,p}/\sigma_{\gamma,n}$ des sections efficaces des réactions (γ, p) et (γ, n) sur ^{181}Ta est égal à $7,6.10^{-2}$, valeur supérieure du facteur 10^3 à la valeur calculée d'après la théorie statistique (⁵). Ce résultat indique la prédominance de l'effet direct dans la réaction $Ta(\gamma, p)$, en accord avec les résultats obtenus par Toms et Stephens (⁶) avec un spectre de bremsstrahlung d'énergie maximum 23 MeV.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(¹) R. CHASTEL, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1954.

(²) H. GLÄTTLI, O. SEIPPEL et P. STOLL, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 491.

(³) R. L. WALKER et B. D. MC DANIEL, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 314.

(⁴) E. A. WHALIN et A. O. HANSON, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 324.

(⁵) J. M. BLATT et V. F. WEISSKOPF, *Theoretical Nuclear Physics*, John Wiley et Sons New-York, 1952.

(⁶) M. E. TOMS et W. E. STEPHENS, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 626.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une méthode permettant l'étude du courant d'échange d'une électrode*. Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle** et M. **Yves Thouvenin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Plusieurs phénomènes peuvent se produire à la surface d'une électrode : transfert des ions ou des électrons, diffusion des substances actives, réactions précédant ou suivant immédiatement le transfert. Selon les vitesses relatives de ces différents processus, la polarisation de l'électrode dépendra de l'un seulement ou de plusieurs de ces mécanismes élémentaires.

L'objet de ce travail est d'exposer une méthode permettant l'étude, au voisinage de l'équilibre, du transfert dans le cas où la diffusion lui est associée, soit pour des systèmes d'oxydo-réduction, soit pour des amalgames en présence de solutions d'ions du même métal.

Désignons par ox et red les corps qui sont en équilibre à la surface d'une électrode. Si l'on travaille en présence d'un électrolyte support, la loi de Nernst donnera en fonction de leurs concentrations C_{ox} et C_{red} le potentiel V_0 d'une telle électrode :

$$V_0 = E_0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}, \tag{1}$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction considérée.

Les courants limites de diffusion anodique et cathodique sont

$$I_{\infty K} = K . C_{ox}, \tag{2}$$

$$I_{\infty A} = K' . C_{red}. \tag{3}$$

La détermination expérimentale de la pente de la courbe densité de courant-potentiel $[di/d\eta]_0$ au voisinage de l'équilibre ([1]) et ([2]), ou la mesure des échanges radioactifs ([3]) et ([4]) entre l'électrode et la solution à l'équilibre, conduisent à une même grandeur que nous appellerons courant d'échange apparent I_{ap}, à partir duquel on peut calculer, dans certains cas, le courant de transfert I_0 c'est-à-dire le courant d'échange dû au transfert des charges à l'équilibre. On a

$$I_{ap} = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \left(\frac{di}{d\eta}\right)_0, \tag{4}$$

$$I_0 = k (C_{ox})^{\alpha} . (C_{red})^{(1-\alpha)}, \tag{5}$$

où α et $(1 - \alpha)$ sont des coefficients de transfert.

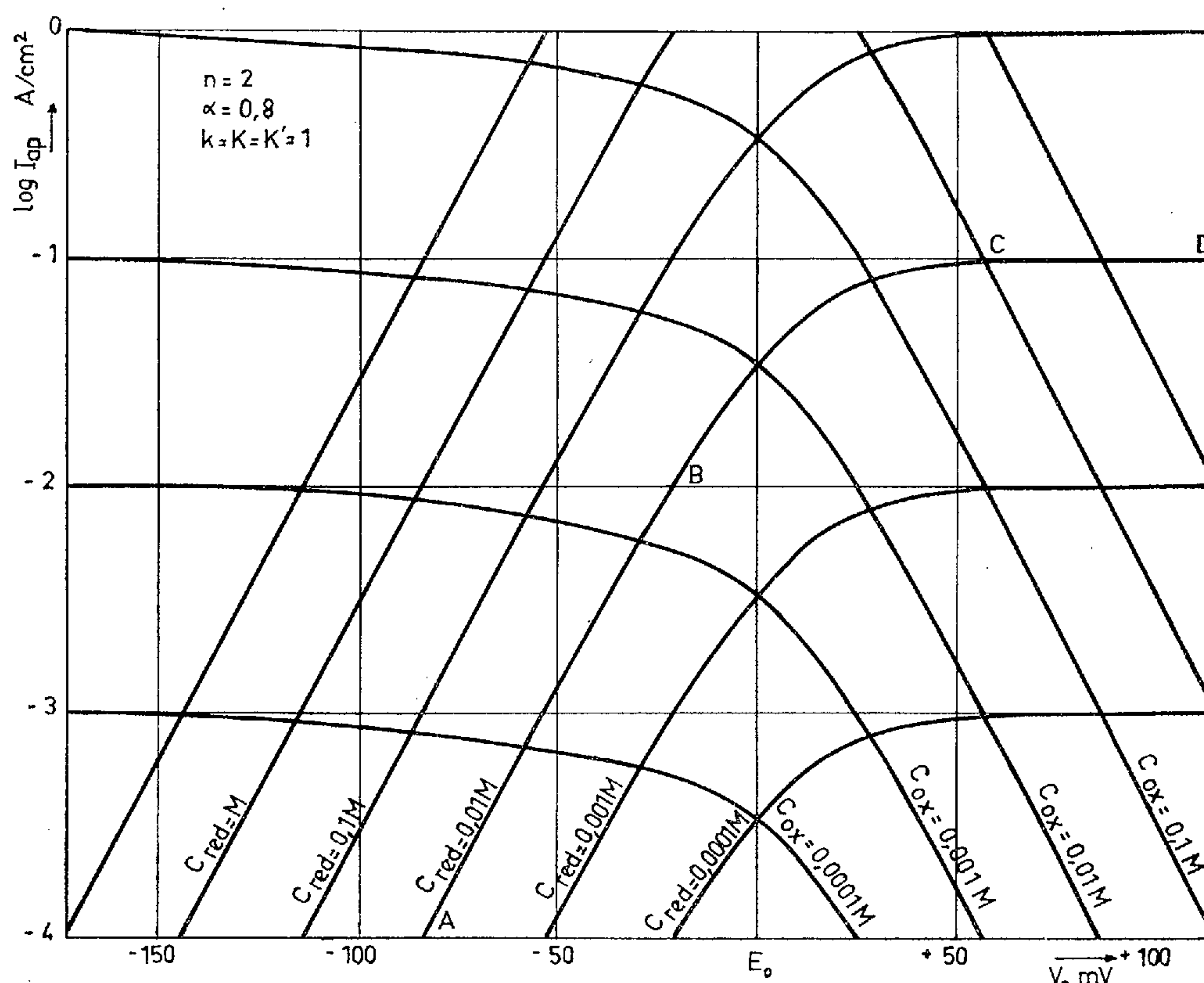
K. J. Vetter ([1]), H. Gerischer ([2]), et E. Lewartowicz ([5]) ont donné des expressions analytiques équivalentes de ce courant d'échange apparent

$$\frac{1}{I_{ap}} = \frac{1}{I_0} + \frac{1}{|I_{\infty A}|} + \frac{1}{|I_{\infty K}|}. \tag{6}$$

La figure montre la variation de $\log I_{ap}$ en fonction de V_0, calculé d'après les équations (1) à (6) dans le cas arbitraire où :

$$k = K = K' = 1, \qquad \alpha = 0{,}8, \qquad n = 2, \qquad T = 25^{\circ}C.$$

On obtient des réseaux de courbes analogues, quelles que soient les valeurs respectives de k, K, K', α, n et T, en remarquant que dans chaque réseau il s'agit de courbes homothétiques.



Si nous suivons sur la figure une courbe $\log I_{ap(C_{ox}=C^{te})}$, lorsque C_{red} croît $\log I_{ap}$ est d'abord, de A à B, proportionnel à C_{red} : la diffusion de la substance red est prépondérante $[(d \log I_{ap})/dV_0 = -(RT/n\mathcal{F})]$. Dans la partie CD de cette courbe, $\log I_{ap}$ tend vers $\log_{\infty K}[d \log I_{ap}/dV_0$ tend vers zéro$]$: la diffusion de l'espèce ox devient alors prépondérante. Au contraire, c'est la partie BC, c'est-à-dire le domaine du potentiel normal, qui permettra d'étudier le transfert, quelles que soient les vitesses relatives des différents processus.

Lorsque la vitesse du transfert est très petite par rapport aux vitesses de diffusion, les courbes $\log I_{ap}/V_0$ présentent dans le domaine du potentiel normal une portion rectiligne dont la pente est $\alpha(n\mathcal{F}/RT)$.

On peut faire des remarques analogues pour une courbe $\log I_{ap(C_{red}=C^{te})}$.

Il faut encore remarquer la différence des courbures des deux systèmes de courbes, dues aux grandeurs relatives de α et $(1-\alpha)$.

Ces considérations théoriques nous amènent à proposer une méthode pour calculer les paramètres (α, k) d'une réaction de transfert.

En maintenant C_{ox} puis C_{red} constantes, on établit les courbes expérimentales $\log I_{ap}/V_0$ dans le domaine du potentiel normal, diminuant l'influence de la diffusion par l'agitation, si c'est possible. Deux cas doivent être envisagés :

1° Les courbes $\log I_{ap}/V_0$ sont des droites : le transfert est suffisamment lent pour que la polarisation de diffusion soit négligeable. I_{ap} est alors égal à I_0 et l'on a

$$(7) \qquad \left[\frac{d\log I_0}{dV_0}\right]_{C_{red}=C^{te}} = \alpha\frac{n\mathcal{F}}{RT}, \qquad \left[\frac{d\log I_0}{dV_0}\right]_{C_{ox}=C^{te}} = (1-\alpha)\frac{n\mathcal{F}}{RT}.$$

2° Les courbes $\log I_{ap}/V_0$ présentent des courbures analogues à celles de la figure. Le transfert est freiné par la diffusion. Dans ce cas, on étudiera un domaine de concentrations plus étendu de façon à atteindre les limites horizontales des courbes $\log I_{ap}/V_0$. On obtient ainsi les courants limites $I_{\infty A}$ et $I_{\infty K}$. L'équation (6) permet alors de calculer I_0. On calculera α d'après l'équation (7).

La mesure directe des courants limites de diffusion est souvent entachée d'erreurs difficiles à éliminer, et de plus peut être gênante lorsqu'on utilise des traceurs radioactifs. La solution et l'électrode peuvent être modifiées lorsqu'on applique de fortes densités de courant, même pendant un temps relativement court. Dans certaines solutions d'oxydo-réduction, l'état d'empoisonnement des électrodes varie avec la densité de courant appliquée ([5]). La concentration à la surface de l'électrode, à l'équilibre, peut être différente de la concentration au sein des solutions, dans le cas, par exemple, d'une électrode d'amalgame corrodée étudiée par V. I. Kravsov et I. S. Loginova ([6]).

La méthode proposée évite ces inconvénients. Les mesures se font pratiquement à l'équilibre et le courant limite de diffusion, donné par la limite de I_{ap}, correspond bien à la concentration réelle de l'espèce active, quand elle est différente de la concentration introduite.

(*) Séance du 2 février 1959.

([1]) K. J. Vetter, *Z. Phys. Chem.*, 194, 1950, p. 284.
([2]) H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, 54, n° 5, 1950, p. 362.
([3]) S. Fronæus, *Acta chem. Scand.*, 7, n° 5, 1953, p. 764.
([4]) G. M. Budov et V. V. Losev, *Dokl. Akad. Nauk* S. S. S. R., 122, n° 1, 1958, p. 90.
([5]) E. Lewartowicz, *J. Chim. Phys.*, 49, n° 10, 1952, p. 573.
([6]) V. I. Kravsov et I. S. Loginova, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 2438.

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la présence de cristaux libres dans les alliages en cours de solidification et la formation du cône de ségrégation inverse dans les lingots industriels.* Note (*) de MM. **André Kohn** et **Michel Olette**, présentée par M. Albert Portevin.

L'examen autoradiographique de divers alliages contenant du soufre, du phosphore ou de l'arsenic, a permis de mettre en évidence la présence de cristaux dendritiques libres pauvres en l'élément étudié, qui ont tendance à s'accumuler vers le pied du lingotin. Ces observations confirment que le cône de ségrégation inverse des lingots industriels est dû à la chute de cristaux libres formés au cours de leur refroidissement.

Les lingots industriels en acier calmé présentent habituellement dans leur partie inférieure une région de forme conique constituée de métal plus pur que le métal liquide au moment de la coulée, d'où le nom de cône de ségrégation inverse qui lui est souvent donné. Dès 1916 ([1]), il avait été suggéré que la formation de cette région du lingot était due à la chute de cristaux libres au sein du métal liquide dont la densité est plus faible. Depuis, cette hypothèse a été reprise par divers auteurs, et elle a été confirmée de façon indirecte par les travaux des chercheurs du B. I. S. R. A. ([2]), ([3]) sur des moulages solidifiés horizontalement, et de Bastien et ses collaborateurs ([4]) sur des lingots de forge en acier allié; ces derniers ont, en particulier, montré que des inclusions silicatées servaient probablement de germes à ces cristaux.

A l'occasion de travaux effectués sur des alliages fer-soufre purs, nous avons pu observer directement l'existence de cristaux dendritiques libres au sein du métal liquide. Une dizaine de lingotins d'un poids d'environ 200 g ont été préparés au four haute fréquence par refusion de fer électrolytique sous une atmosphère d'argon. Chaque fusion avait lieu dans un creuset réfractaire muni d'une quenouille, et du soufre radioactif, à l'état de sulfure de fer, était ajouté dans le métal liquide. Après maintien à l'état liquide, pendant un temps suffisant pour assurer une répartition homogène du soufre, l'alliage était coulé dans une lingotière en cuivre énergiquement refroidie où il se solidifiait très rapidement. Les lingotins obtenus étaient constitués d'une partie légèrement tronconique de 10 à 12 mm de diamètre et 120 mm de long, surmontée d'une partie renflée d'environ 25 mm de diamètre; leur teneur en soufre était comprise entre 0,003 et 0,007 %; quelques-uns de ces alliages avaient 0,10 % C. Des autoradiographies ont été effectuées sur des sections axiales ou transversales de ces lingotins.

L'examen des images obtenues montre, dans tous les cas, la présence de cristaux clairs à forme dendritique caractéristique, présents notamment au contact de la face supérieure du lingotin mais également à l'intérieur

du lingotin dans la région de l'axe (*fig.* 1), tandis que la masse générale du lingotin est constituée de fines aiguilles rayonnant vers l'axe. Cette apparence s'explique de la façon suivante : lors du maintien à l'état liquide dans le creuset réfractaire la température du métal était au-dessous de la température du liquidus par suite de modifications apportées dans le couplage du circuit du générateur (les conditions de la fusion ne permettent

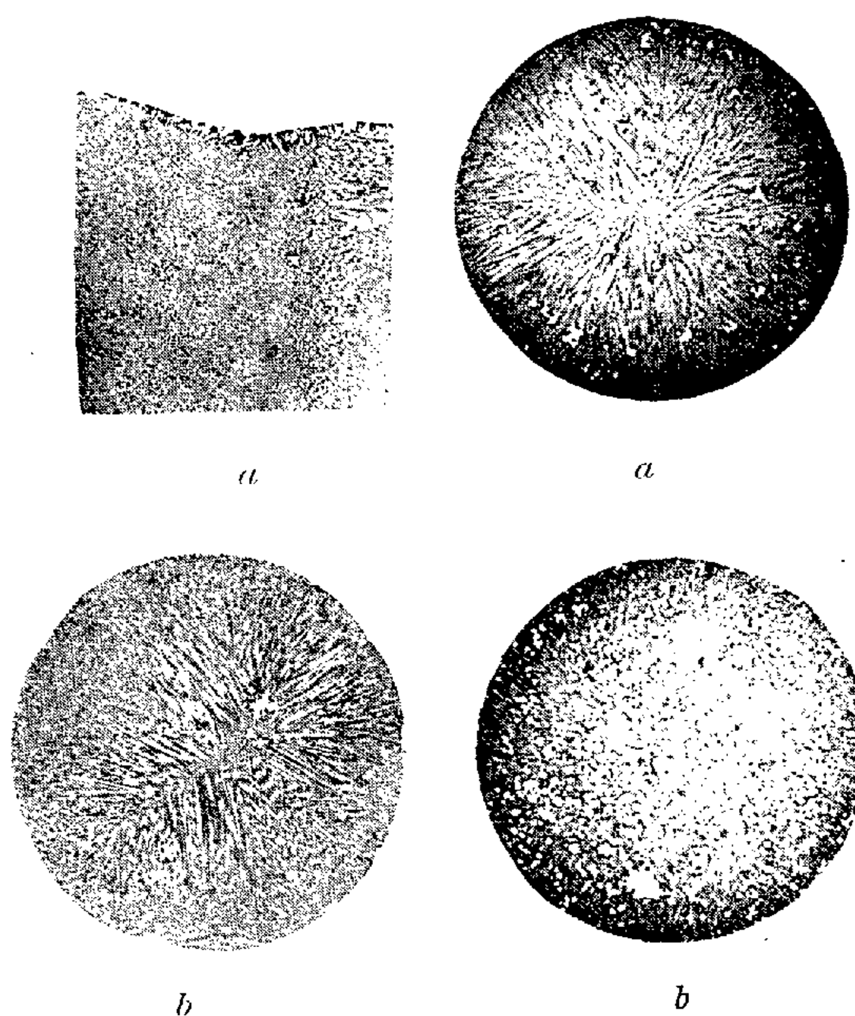
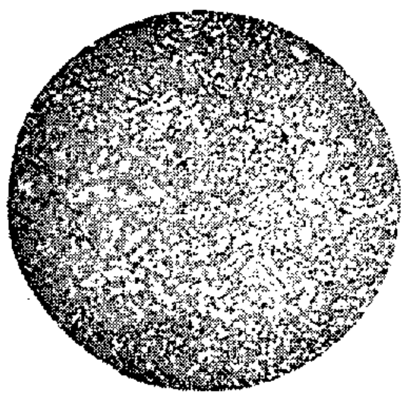


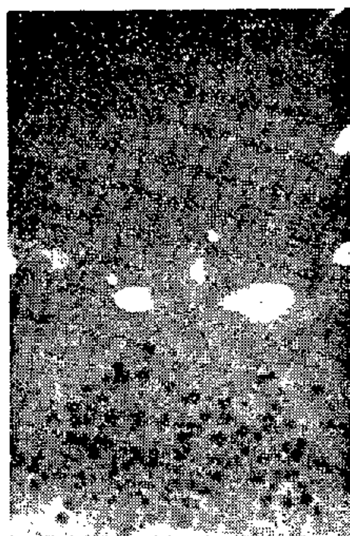
Fig. 1. — Autoradiographies montrant la formation de cristaux dendritiques à la surface libre d'un lingotin d'acier à 0,003 % S et la chute de ces cristallites. *a*, section longitudinale de la partie supérieure du lingotin; *b*, section transversale de la région médiane de ce lingotin.

pas de mesurer la température avec une grande précision). Des cristaux dendritiques beaucoup plus pauvres en soufre que le métal liquide par suite de la grande différence de solubilité de cet élément dans les deux phases, ont pris naissance au voisinage de la surface du liquide; la germination s'est localisée dans cette région, soit en raison de la présence de particules solides étrangères surnageant à la surface du bain, soit sous l'influence du gradient de température résultant des pertes calorifiques par rayonnement, ou sous l'effet combiné de ces deux facteurs. Le soufre expulsé de la phase solide n'a pas eu le temps de diffuser dans la phase liquide; il est demeuré à la surface des cristaux comme le montre le liséré sombre qui délimite leur contour. Lorsque le métal a été coulé dans la lingotière, le refroidissement brutal a provoqué la formation de cristaux qui, ayant pris naissance au contact de sa paroi, se sont développés vers l'axe du lingotin.

D'autre part, au cours de l'examen autoradiographique systématique des sections transversales d'un alliage à 0,003 % S, préparé de façon analogue, on a observé ([6]), la présence de très nombreux cristaux dendritiques le nombre de ces cristaux croissant progressivement depuis la tête jusqu'au pied du lingot (*fig.* 2).

Par ailleurs, l'examen de la ségrégation de l'arsenic, effectué il y a plusieurs années ([5]), sur la section axiale d'un lingot de 5 kg qui s'était solidifié très lentement, avait révélé une hétérogénéité du même type. Les examens macrographique et autoradiographique de ce lingot en acier à 0,95 % Mn





c

Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Autoradiographies obtenues sur les sections transversales d'un lingotin en acier à 0,003 % S, situées à 45 mm (*en haut*) 31 mm (*au milieu*) 17 mm (*en bas*) du pied du lingot.

Fig. 3. — Autoradiographie montrant la présence de cristaux pauvres en arsenic (apparaissant en noir sur ce cliché) dans la partie inférieure d'un lingot de 5 kg d'un acier à 0,95 % Mn et 2,85 % Al solidifié lentement.

et 2,85 % Al avaient révélé la présence de gros grains présentant une hétérogénéité dendritique dans la moitié supérieure du lingot, et à la partie inférieure une région de forme sensiblement conique constituée de grains plus fins; l'autoradiographie (*fig.* 3) montrait nettement que le centre de ces grains était formé d'une petite dendrite très pauvre en arsenic.

Ces diverses observations apportent une confirmation expérimentale directe du processus de solidification des lingots d'acier. Dans la partie centrale du lingot qui demeure très longtemps à une température constante, comme l'ont montré de nombreuses déterminations de température, il se forme des cristaux dendritiques plus purs que le métal liquide; ces cristaux libres peuvent tomber en s'accumulant vers le pied du lingot en raison de leur densité plus grande que celle du liquide. La surfusion qui nous a permis de mettre en évidence ce phénomène dans des alliages purs ne se manifeste pas de façon aussi importante dans les aciers industriels; la germination ne se fait, cependant, qu'à partir d'un nombre limité de germes

(inclusions de silicate par exemple), et ces cristaux se développent au fur et à mesure que la chaleur latente de solidification est évacuée lors de la masse de métal encore partiellement liquide; ce temps est suffisamment long pour permettre une décantation de ces cristaux.

(*) Séance du 2 février 1959.

[1] A. W. et H. BREARLEY, *J. I. S. I.*, 94, II, 1916, p. 137-192.

[2] B. I. S. R. A., *J. I. S. I.*, 162, n° 2, août 1949, p. 437-450.

[3] D. R. F. WEST, *J. I. S. I.*, 164, n° 2, février 1950, p. 182-194.

[4] P. CATTIER, C. DUBOIS, J. BLETON et P. BASTIEN, *Revue de Métallurgie*, 47, n° 8, août 1950, p. 619-638.

[5] L. BEAUJARD, *Revue de Métallurgie*, 49, n° 7, juillet 1951, p. 531-538.

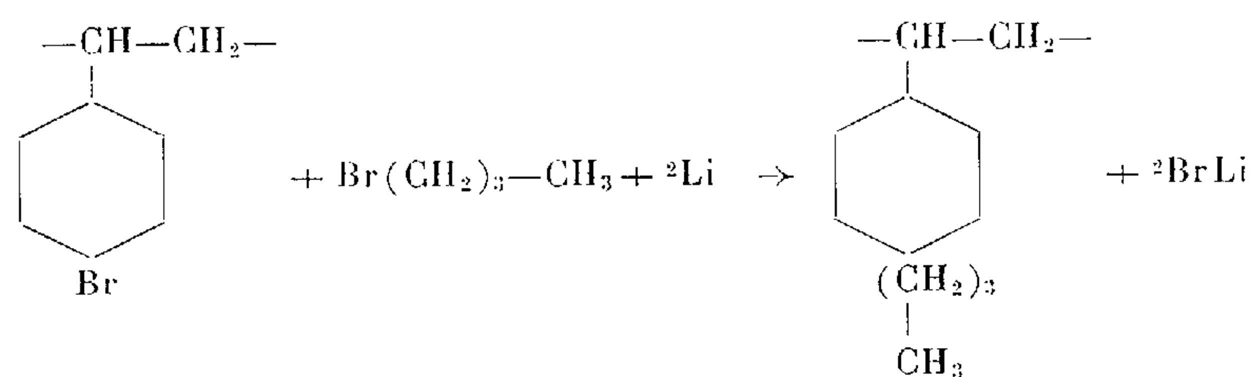
[6] G. SEIBEL, Travail pas encore publié.

(Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une préparation de polyparabutylstyrène.* Note (*) de M. **BERTRAND HOUEL**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action du lithium sur le mélange polyparabromostyrène-*n*-bromobutane dans le tétrahydrofuranne conduit à la formation de polyparabutylstyrène avec un excellent rendement.

Le remplacement du brome par le radical *n*-butylique s'effectue suivant la réaction globale :



Préparation du polyparabromostyrène. — La polymérisation du monomère est effectuée en solution à 15 % dans le benzène au reflux, en présence de 1 % de peroxyde de benzoyle, celui-ci étant renouvelé quatre fois à intervalles de 13 h.

Le polymère est séparé par précipitation dans le méthanol sous forme d'une poudre blanche.

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.
Théorique	52,48	3,85
Trouvé	53,35	4,08

Préparation du polyparabutylstyrène. — La réaction est effectuée dans

un ballon tricol de 500 ml muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant. L'ensemble est balayé par un courant d'azote sec. Les produits utilisés doivent être rigoureusement anhydres.

Cinq grammes de polyparabromostyrène sont dissous dans 200 ml de tétrahydrofuranne et introduits dans le ballon avec 1 g de lithium laminé. Une faible quantité de bromobutane est introduite par l'ampoule à brome et le mélange est porté au reflux jusqu'au départ de la réaction; celle-ci étant amorcée, 10 ml de bromobutane sont introduits goutte à goutte. La température se maintient aux environs de 50° pendant 1 h avec disparition progressive du métal tandis que le bromure de lithium précipite. La solution brunit d'abord, puis devient vert foncé.

Après disparition totale du lithium, le mélange est chauffé au reflux pendant 1 h sous agitation, puis ramené à la température ambiante et traité par un excès d'une solution d'acide chlorhydrique 6 N.

La partie organique du mélange est rassemblée dans l'éther, puis lavée à l'eau jusqu'à neutralité.

Le polymère est séparé par précipitation de sa solution éthérée au moyen de méthanol et séché sous vide en présence de chlorure de calcium.

La substance obtenue est une poudre blanche légèrement jaunâtre dont la gamme de solubilité est beaucoup plus étendue que celle du polymère de départ.

Solvants.	Polyparabromostyrène.	Polyparabutylstyrène.
Benzène	Soluble	Soluble
Hexane	Insoluble	»
Solvants chlorés	Soluble	»
Acétone	Insoluble	»
Tétrahydrofuranne	Soluble	»
Éther	Insoluble	»
Méthanol	»	Insoluble
Éthanol	»	»

Le polymère, devenu soluble dans l'éther, l'acétone et l'hexane, présente ainsi un caractère aliphatique plus marqué que le polymère de départ.

Composition élémentaire :

	C %.	H %.
Polybutylstyrène théorique	89,94	10,06
» trouvé	89,41	9,38

L'analyse spectrale infrarouge confirme la formation de polyparabutylstyrène à l'exclusion pratiquement totale de dérivés monosubstitués du motif styréné :

— la substitution en para est caractérisée par les bandes à 5,27 et 7,29 μ;

— les bandes des groupes méthyléniques (3,39, 3,74 et 6,85 μ) sont nettement renforcées par rapport à celles du polystyrène;

— enfin, la présence d'une petite bande à 8,10 μ révèle la présence d'une faible quantité de radicaux isobutyliques formés par isomérisation lors de la réaction.

Il n'a pas été possible, dans les conditions expérimentales employées, d'élucider le mécanisme exact de la réaction mise en œuvre. Celle-ci peut être rapprochée de la réaction de Wurtz, mais la formation intermédiaire de butyllithium ne peut être exclue, par suite de la présence de très faibles quantités d'oxyde de butyle dans les produits finals de la réaction. Ce dernier a pu prendre naissance par oxydation (l'azote employé contenait un peu d'oxygène) du butyllithium en butoxylithium, lequel réagirait sur le bromobutane pour former l'oxyde de butyle dont la présence serait inexplicable autrement.

(*) Séance du 2 février 1959.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de la pression et du diamètre du tube sur la stabilité et la vitesse de propagation du front de flamme dans les mélanges déflagrants.* Note de MM. **Jean Combourieu** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Au-dessous d'une pression limite déterminée, pour un tube vertical et un mélange donnés, le front de flamme est de révolution autour de l'axe du tube; le produit de cette pression par le carré du diamètre du tube est constant; enfin la pression limite est un critère permettant l'étude de la variation de la vitesse fondamentale en fonction de la pression, indépendamment de l'influence des parois.

L'un de nous a déjà décrit la méthode et l'appareillage permettant l'étude de la propagation, à pression constante, des déflagrations se propageant dans des tubes cylindriques verticaux ([1]), ([2]). Pour des conditions convenables d'amortissement aux extrémités ([3]), qui seront précisées pour chaque mélange étudié, le front de flamme se propage d'un mouvement uniforme sur presque toute la longueur du tube (150 cm). Il y a seulement une phase initiale plus ou moins vibratoire et accélérée qui est en général peu étendue, sauf pour certains mélanges prédétonants. La valeur de la vitesse V du mouvement uniforme ainsi que les aires A du front de flamme et Σ de sa section de base ont été obtenues à l'aide de caméras précédemment décrites, à partir de profils de front de flamme susceptibles d'être agrandis 15 à 20 fois (soit jusqu'à 7 fois la grandeur réelle de la flamme). Un certain nombre de mélanges combustibles ont été étudiés dans des tubes de diamètres allant de 2,52 à 7,67 cm, mélanges de diverses concentrations des hydrocarbures suivants : CH_4, C_3H_8, C_2H_4, C_2H_2 avec l'air; mélanges CH_4-O_2, ainsi que certains mélanges où l'azote de

l'air était remplacé par de l'argon ou de l'hélium. L'inflammation était réalisée à l'extrémité inférieure du tube.

Le premier résultat de cette étude est que, pour un tube et un mélange donnés, le front de flamme qu'on photographie à une distance suffisante de l'inflammation (100 cm environ) est de révolution autour de l'axe du tube. Il conserve cette forme symétrique pendant tout le mouvement uniforme, à condition que la pression ne soit pas supérieure à une valeur limite p_{lim}, caractéristique du mélange et du tube. C'est ce que montrent les quatre photographies ci-contre obtenues avec le mélange Air-C_2H_4 à vitesse maximale (7,50 % de C_2H_4) dans un tube de diamètre $d = 4{,}77$ cm. A la pression atmosphérique le front de flamme est très déformé et très dyssymétrique (il semble présenter des plis); de plus il est instable et son orientation dans l'espace varie au cours de la propagation. On voit de plus que sous 250 mm, où la dyssymétrie est bien moindre, l'orientation est différente. La valeur de p_{lim} est sensiblement 205 mm.

Nous avons établi que la valeur de p_{lim} est indépendante : 1° des conditions d'amortissement des vibrations aux extrémités du tube (diaphragmes, laine de verre); 2° de la nature de la source d'inflammation (étincelle ou filament incandescent); 3° de la dyssymétrie de la source d'inflammation (distance de l'étincelle à la paroi du tube).

Guénoche et Jouy [4] ont observé qu'en tube horizontal les fronts de flamme sont en général très dyssymétriques et qu'il n'est pas possible de calculer leur surface avec précision. Or nous avons constaté qu'en tube vertical un tel calcul était possible (au-dessous de p_{lim}).

D'autre part nous avons établi la relation très générale :

$$p_{\text{lim}}\, d^2 \simeq \text{Cte}$$

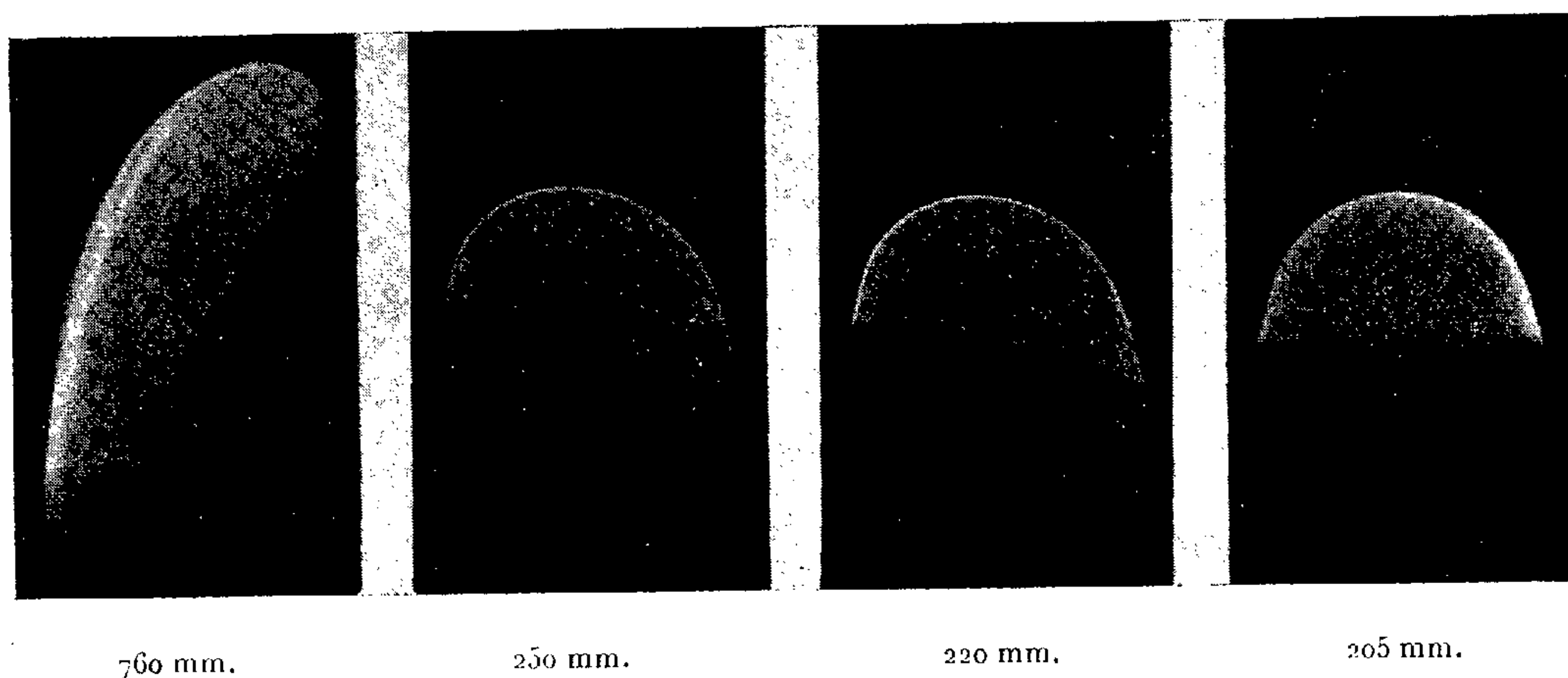
qui se vérifie à moins de 10 % près pour les mélanges variés que nous avons étudiés et dont les vitesses V étaient comprises entre 10 et 750 cm/s. Ainsi pour le mélange précité Air-C_2H_4 (7,50 %) les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant où $V_f = V(\Sigma/A)$ est la vitesse fondamentale de la flamme. L'extrémité du tube située du côté de l'inflammation était diaphragmée (diamètre d'ouverture $= 0{,}214\,d$).

d (cm).	p_{lim} (mm Hg).	$p_{\text{lim}}\,d^2$.	V (cm/s).	$\frac{\Sigma}{A}$.	V_f (cm/s).
3,09	507	4 841	134,2	0,5011	67,2
4,77	227	5 164	152,1	0,4927	74,9
7,67	88	5 177	167,1	0,4763	79,6

On voit que le produit $p_{\text{lim}}\,d^2$ est constant à ± 4 % près (les valeurs indiquées sont corrigées par enregistrement instantané de la pression dans les gaz frais au cours de la propagation).

Un autre résultat important est qu'on peut considérer p_{lim} comme un critère

pour la comparaison des vitesses fondamentales d'un mélange donné à des pressions différentes dans des tubes de diamètres convenant à l'intervalle de pression étudié. C'est un critère de similitude hydrodynamique et d'échange thermique pour l'écoulement gazeux qui détermine la forme du front de flamme se propageant dans un tube. Si sur un graphique on porte $\log V_f$ en fonction de $\log p_{\lim}$ pour le mélange précité, on constate que les points obtenus



760 mm. 250 mm. 220 mm. 205 mm.

sont sensiblement alignés sur une droite de pente $n = -0,10$. L'influence de la pression sur V_f se traduit donc par une loi de la forme

$$V_f = Kp^{-0.10}$$

pour ce mélange et dans l'intervalle de pression considéré, et ceci indépendamment de l'influence des parois. Les valeurs de V_f sont en bon accord avec les déterminations déjà effectuées, en particulier pour le mélange Air-C_2H_4 (7,50 %) considéré par Linnett ([5]) comme un mélange de référence.

Une publication ultérieure donnera l'interprétation du critère de similitude que nous avons adopté ainsi que les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de p sur V_f.

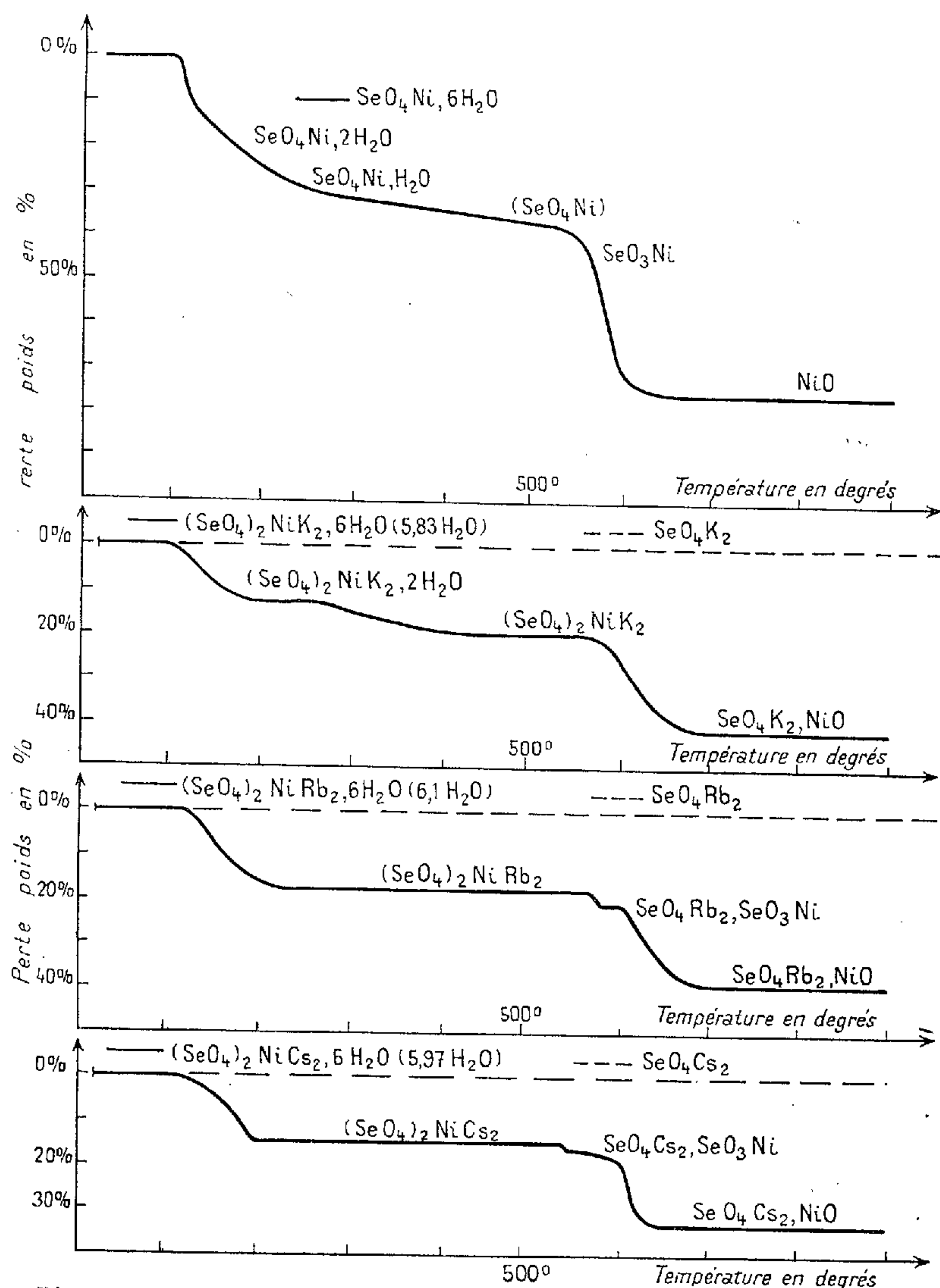
(1) J. Combourieu, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 963.
(2) R. Graziotti, J. Combourieu et R. Foulatier, *Le Vide*, 69, 1957, p. 220.
(3) H. Guenoche et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1594.
(4) H. Guenoche et M. Jouy, 4th *Symposium on Combustion*, p. 403, The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1953.
(5) J. W. Linnett, 4th *Symposium on Combustion*, p. 20, The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1953.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie Générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermogravimétrique des séléniates simples et doubles de nickel et de potassium, rubidium et césium.* Note (*) de Mmes **Nathalie Demassieux** et **Colette Malard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Pour des températures régulièrement croissantes allant de 20 à 900° : les séléniates doubles de nickel et de potassium rubidium et césium, passent par plusieurs états intermédiaires pour arriver au mélange séléniate alcalin et oxyde de nickel; les séléniates alcalins perdent très légèrement du poids au-delà de 700°.

La présente étude concerne les transformations subies par le séléniate de nickel et ses composés avec les séléniates de potassium, rubidium et



Diagrammes thermogravimétriques. Perte de poids en pour cent en fonction de la température en degrés (vitesse de chauffe, 150°/h).

césium pour des températures allant de 20 à 900°. Elle fait suite aux Notes précédentes sur les sulfates doubles ([1]), ([2]).

Les prises d'essai sont de 0,5 g environ et la vitesse de chauffe de 150°/h.

Les séléniates doubles de nickel et de potassium, rubidium et césium sont hexahydratés à la température ordinaire. Le comportement des séléniates doubles de rubidium et de césium présente des analogies étroites alors que celui de potassium évolue différemment. Les trois séléniates doubles commencent à perdre leur eau vers 100° : celui de potassium donne un dihydrate stable entre 280-300° avant d'arriver au sel anhydre vers 420°; par contre, ceux de rubidium et de césium semblent perdre leurs 6 molécules d'eau en une seule fois pour arriver aux sels anhydres aux environs de 250°. Ces sels anhydres commencent à se décomposer vers 550°. Le séléniate double de potassium donne le mélange séléniate de potassium et oxyde de nickel NiO à partir de 700° environ. Les séléniates doubles de rubidium et de césium paraissent d'abord donner un mélange séléniate alcalin et sélénite de nickel entre 550-600° avant le mélange séléniate alcalin et oxyde de nickel NiO à partir de 650-700° (*fig.* 1).

Une précédente étude ([3]) du séléniate double de nickel et de potassium jusqu'à 450° avait donné les mêmes résultats : formation du dihydrate avant le sel anhydre.

Pour comparer le comportement des séléniates doubles avec celui de leurs composants, nous avons également étudié les transformations des séléniates simples de nickel, de potassium, de rubidium et de césium. Le séléniate simple de nickel hexahydraté perd son eau vers 100° On observe d'abord une perte de poids rapide, puis un ralentissement de plus en plus net pour des compositions correspondant au dihydrate, au monohydrate, au séléniate de nickel anhydre puis au sélénite de nickel. Ce sélénite se décompose rapidement à partir de 550° environ pour donner l'oxyde de nickel NiO à partir de 650°. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par Klein ([4]) dans une étude à température régulièrement croissante jusqu'à 300° et par Genois ([5]) par chauffage à température constante à 300, 400, 500 et 600°.

Les séléniates de potassium, de rubidium et de césium sont tous les trois stables jusqu'à 700°, ensuite une légère perte de poids est enregistrée à partir de 800° pour le potassium, 750° pour le rubidium, 700° pour le césium.

(*) Séance du 2 février 1959.

([1]) N. Demassieux et C. Malard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1429.

([2]) N. Demassieux et C. Malard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1544.

([3]) N. Demassieux, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 557.

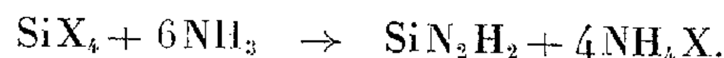
(4) KLEIN, Thèse, *Ann. Chim.*, 14, 1940, p. 263.
(5) GENOIS, *Thèse*, Montpellier, 1945, n° 299.

(*Laboratoire de Chimie C, Faculté des Sciences de Paris,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés azotés du silicium issus de la réaction des halogénures d'ammonium sur l'imide* SiN_2H_2. Note (*) de M. **MICHEL BILLY**, présentée par M. Paul Pascal.

Les halogénures d'ammonium réagissent sur l'imide $Si_2N_2H_2$, pour donner naissance aux composés de formule $Si_2N_3H_2X$, stables jusqu'à 300°C. Aux températures supérieures, il y a formation lente du nitrure Si_3N_4 par l'intermédiaire des composés Si_3N_4HX dont les propriétés et le domaine d'existence ont été définis.

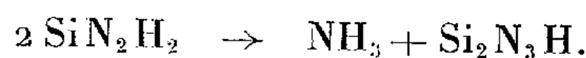
On sait (1) que l'ammonolyse du tétrachlorure de silicium conduit à la formation d'une molécule d'imide SiN_2H_2 et de quatre molécules de chlorure d'ammonium. L'action de l'ammoniac sur le tétrabromure $SiBr_4$ étant identique ($NH_3/SiBr_4$: 6,048, 5,998, 5,966, 6,033 et 5,968), on peut écrire


$$SiX_4 + 6NH_3 \rightarrow SiN_2H_2 + 4NH_4X.$$

L'existence de composés chloroazotés du silicium formés par pyrolyse du produit de cette réaction a été mentionnée par Schützenberger (2) puis précisée récemment par Lang (3) qui a obtenu le chlorhydrate $Si_2N_3H_2Cl$. Ce composé doit être rapproché du dérivé $Si_2N_3H_3Cl_2$ dont nous avons signalé la formation au cours de la réaction entre l'imide SiN_2H_2 et le gaz chlorhydrique (4). Nous avons cherché à compléter cette série de composés hologénés du silicium en étudiant la thermolyse des mélanges $SiN_2H_2+4NH_4Cl$ et $SiN_2H_2+4NH_4Br$.

Action des halogénures d'ammonium sur le composé SiN_2H_2. — On peut distinguer deux phases distinctes suivant que la température est inférieure ou supérieure à la température de sublimation de l'halogénure NH_4X.

1° Si l'on abandonne à 110°C, pendant 24 h, 612,6 mg du mélange $SiN_2H_2+4NH_4Cl$ en atmosphère inerte, le produit accuse une perte de poids de 20,0 mg qui correspond à la quantité d'ammoniac dégagé $NH_3/SiN_2H_2=0,522$. La désammination de SiN_2H_2 en présence de bromure d'ammonium est plus lente, le rapport $NH_3/SiN_2H_2=0,491$ n'ayant été obtenu qu'après cinq jours de chauffe dans les mêmes conditions. Le dégagement d'ammoniac correspond donc à la transformation


$$2\,SiN_2H_2 \rightarrow NH_3 + Si_2N_3H.$$

La quantité d'ammoniac ainsi dégagé est cependant très supérieure à celle obtenue par thermolyse de la molécule SiN_2H_2 à l'état pur dans les mêmes

conditions opératoires ($NH_3/SiN_2H_2 = 0,061$). Il faut donc admettre que la désammination de l'imide est catalysée par l'halogénure d'ammonium. Il s'agit là d'une chloruration ou d'une bromuration ménagée, la transformation étant de même nature que celle envisagée au premier temps de la réation entre les composés SiN_2H_2 et HX([4]).

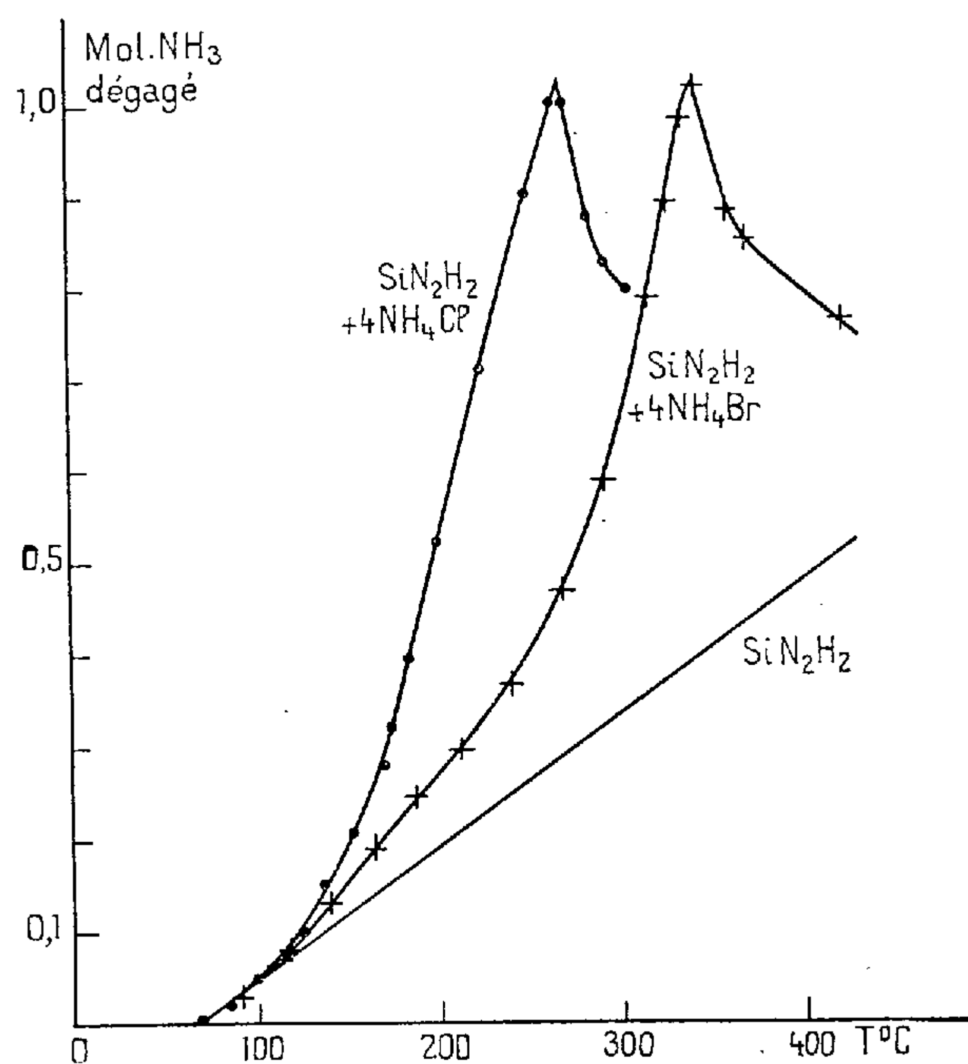
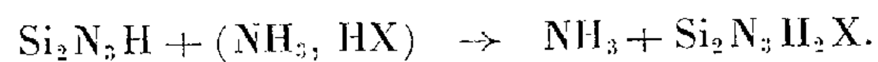


Fig. 1.

2° Au-delà de 150 ou 200° en présence de chlorure ou de bromure d'ammonium, le dégagement d'ammoniac s'accélère comme le montrent les courbes de la figure 1 obtenues par thermolyse sous vide avec une vitesse de chauffe de 150° par heure (les pressions ont été transposées en molécules gazeuses grâce à un étalonnage préalable de l'appareil et les résultats rapportés à la molécule SiN_2H_2). Le décalage observé correspond à celui des courbes de tension de vapeur de NH_4Cl et NH_4Br en fonction de la température. Par suite, le dégagement d'ammoniac est dû à l'action de la vapeur de l'halogénure d'ammonium, celle-ci réagissant à l'état dissocié sur le composé Si_2N_3H préalablement formé. A la fin de la sublimation, on note en effet une recombinaison entre l'ammoniac ambiant et le produit halogéné. La détermination titrimétrique de l'ammoniac entraîné lors de la pyrolyse en courant d'azote (NH_3/SiN_2H_2 : 1,01, 0,98, 1,02 et 1,02) permet d'écrire la réaction dans ce second temps



$$Si_2N_3H + (NH_3, HX) \rightarrow NH_3 + Si_2N_3H_2X.$$

Les composés du type $Si_2N_3H_2X$. — On les prépare par chauffage du produit d'ammonolyse des tétrahalogénures SiX_4 en atmosphère gazeuse inerte en opérant à 200° pour $Si_2N_3H_2Cl$ et 250° pour $Si_2N_3H_2Br$, l'ammoniac libéré étant fixé par de l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une poudre blanche, très fine, amorphe aux rayons X. L'eau réagit avec formation instantanée d'halogénure d'ammonium suivie d'un dégagement d'ammoniac qui se prolonge pendant plusieurs heures; à chaud, la décomposition ne demande que quelques minutes. Cette réaction d'hydrolyse permet d'effectuer les dosages de l'azote, de l'halogène et du silicium. Les résultats des analyses ont été les suivants :

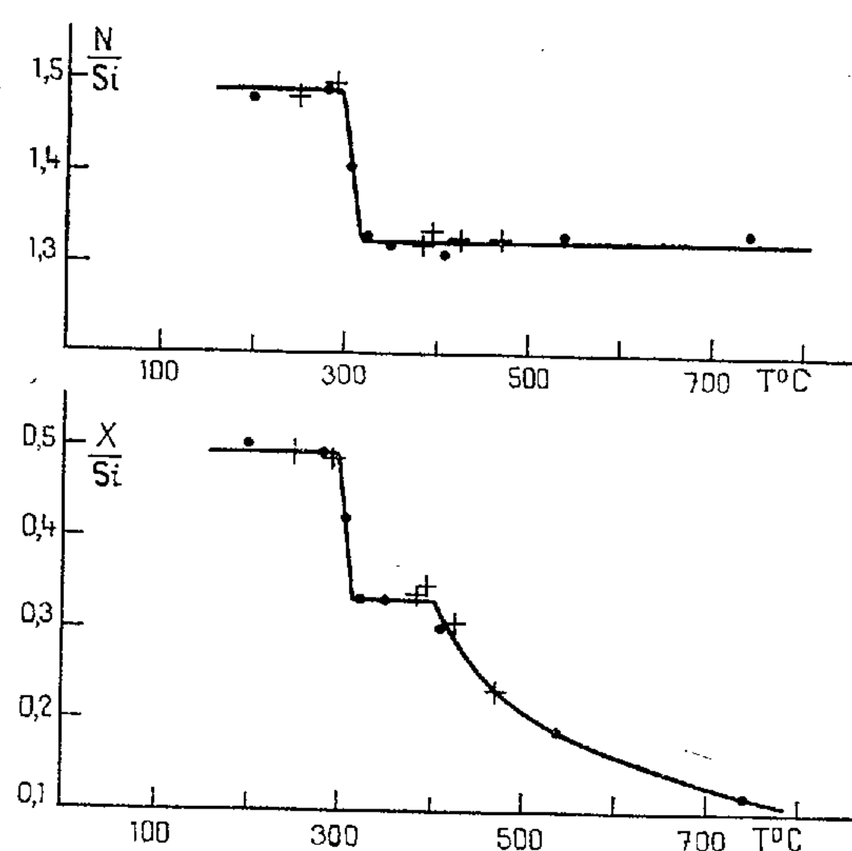


Fig. 2.

$Si_2N_3H_2Cl$: calculé %, Si 41,4; N 31,0; Cl 26,1; trouvé %, Si 41,5; N 30,6; Cl 26,1.

$Si_2N_3H_2Br$: calculé %, Si 31,2; N 23,2; Br 44,4; trouvé %, Si 31,4; N 23,2, Br 44,0.

Afin d'étudier le domaine d'existence des dérivés halogénés $Si_2N_3H_2X$ nous avons effectué une série d'isothermes en l'absence d'ammoniac et déterminé la composition des produits de pyrolyse en fonction de la température (*fig.* 2). Il ressort de nos expériences que :

1° la molécule $Si_2N_3H_2X$ (N/Si = 1,49; X/Si = 0,49) est stable jusqu'à 300° C;

2° il se forme, dans l'intervalle 300-400°, un composé défini (N/Si = 1,325; X/Si = 0,33) qui s'obtient avec départ d'azote et d'halogène dans le rapport N/X = 1 suivant le schéma



$$3\,Si_2N_3H_2X \rightarrow NH_4X + Si_6N_8HX;$$

3° La décomposition aux températures supérieures à 400° se fait avec

dégagement d'halogénure d'hydrogène



$$Si_3N_4HX \rightarrow HX + Si_3N_4.$$

Les composés du type Si_3N_4HX. — Ils ont l'aspect des dérivés $Si_2N_3H_2X$ à partir desquels on peut les préparer au-delà de 300°. Leur réaction d'hydrolyse est cependant moins vive, l'attaque à l'ébullition demandant trois heures environ. Par chauffage en atmosphère inerte au-dessus de 400°, ils donnent naissance à un composé amorphe aux rayons X ayant la formule et les propriétés du nitrure Si_3N_4 obtenu par thermolyse de l'imide SiN_2H_2 à l'état pur ([4]). Dans la pratique, on ne peut cependant isoler ce nitrure qu'au voisinage de 1000° en raison de l'élimination extrêmement lente de l'halogène.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) M. Billy, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 137.

(2) P. Schützenberger, *Comptes rendus*, **89**, 1879, p. 644.

(3) J. Lang, *Ann. Chim*, [13], **1**, 1956, p. 745.

(4) M. Billy, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 433.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réseau cristallin de l'oxychlorure d'aluminium.* Note (*) de M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Paul Pascal.

La structure des cristaux d'oxychlorure d'aluminium a été déterminée à partir du spectre Seemann-Bohlin et par construction du réseau réciproque. La maille est orthorhombique. La structure est celle d'un réseau à couches simples. Dans chaque feuillet les atomes d'aluminium et d'oxygène d'une part, les atomes de chlore d'autre part sont groupés en chaînes parallèles alternantes.

Dans un travail antérieur ([1]) nous signalons la formation d'un oxychlorure d'aluminium AlOCl amorphe aux rayons X par thermolyse à 200° du chlorure d'hydroxyéthoxyaluminium.

Un oxychlorure cristallisé a été préparé par Schäfer, Göser et Bayer ([2]), puis par Schäfer, Wittig et Wilborn ([3]) par action en tube scellé du chlorure d'aluminium sur une série d'oxydes.

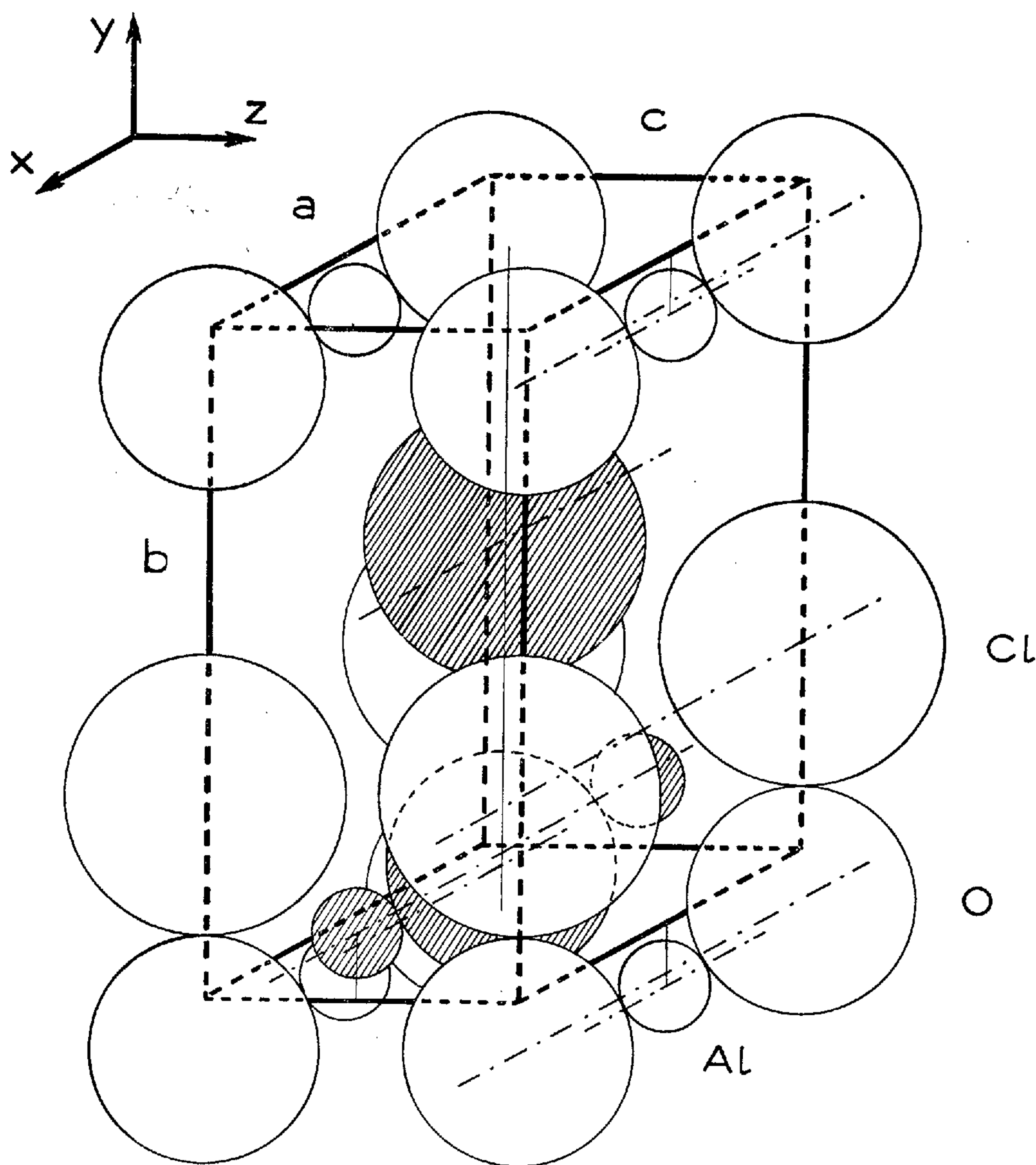
Nous avons étudié la structure de cristaux préparés par action prolongée du chlorure sur l'oxyde d'aluminium α à 320°.

Un diagramme Seemann-Bohlin a été établi (raie CuK_α). Celui-ci diffère peu du spectre X de l'oxychlorure ferrique étudié par Goldsztaub ([4]). Cette remarque permet l'identification des plans réticulaires :

d(Å)..........	8,22.	3,34.	2,74.	2,46.	2,06.	1,82.	1,79.	1,64.
I...........	70	100	60	47	7	25	15	11
hkl.........	(010)	(110)	(030)	(111)	(040)	(200)	(210)	(050)

La maille est orthorhombique (groupe de symétrie $V_h^{13} = Pmnm$). La connaissance des plans perpendiculaires à Oy donne le paramètre $b = 7,67$ Å.

a et c sont déterminés à la fois à partir des plans perpendiculaires aux axes correspondants et par construction du réseau réciproque. Les valeurs obtenues concordent : $a = 3,61$ Å, $c = 3,62$ Å.



La densité déterminée expérimentalement à partir de pastilles d'oxychlorure d'aluminium pur ($d = 2,51$) est voisine de la valeur calculée en supposant que chaque maille contient deux groupes AlOCl ($d = 2,60$).

Dans ces conditions un point de coordonnées 0, y, 0 comporte un homologue unique : le point 1/2, y, 1/2; au point 0, y, 1/2 correspond de même 1/2, y, 0. Les atomes sont donc centrés sur les parallèles à Oy qui coupent le plan de base aux points 0, 0; 1/2, 1/2; 0, 1/2 et 1/2, 0.

La position des atomes sur ces droites est déterminée au moyen des facteurs de structure F_{hkl} relatifs aux divers plans réticulaires. Ceux-ci résultent des

intensités des raies de diffraction

$$F_{hkl}=\sum_{1}^{n} f_{i_{hkl}}[\cos 2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)+i\sin 2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)],$$

où chaque $f_{i_{hkl}}$ représente le facteur relatif à un atome de coordonnées x_i, y_i, z_i dans le plan hkl. Pour une longueur d'onde donnée $f_{i_{hkl}}$ résulte de la nature de l'atome et de l'angle de diffraction.

Dans la maille élémentaire les coordonnées des six atomes sont alors les suivantes :

Al......................	0	0,070	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	— 0,070	0
O......................	0	— 0,060	0	$\frac{1}{2}$	0,060	$\frac{1}{2}$
Cl......................	0	0,300	0	$\frac{1}{2}$	— 0,300	$\frac{1}{2}$

L'oxychlorure d'aluminium cristallise donc selon un réseau à couches simples, deux à deux superposables par translation le long de Oz. Dans chaque feuillet les atomes d'aluminium et d'oxygène d'une part, les atomes de chlore d'autre part constituent des chaînes parallèles alternantes.

L'aluminium a pour coordinence 6 (4 oxygène et 2 chlore). Chaque atome d'oxygène confine à 4, chaque atome de chlore à 2 atomes d'aluminium.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) P. Hagenmuller et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1623.
(2) H. Schäfer, C. Göser et L. Bayer, *Z. anorg. allg. Ch.*, 263, 1950, p. 87.
(3) H. Schäfer, F. Wittig et W. Wilborn, *ibid.*, 297, 1958, p. 48.
(4) S. Goldsztaub, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 58, 1935, p. 49.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

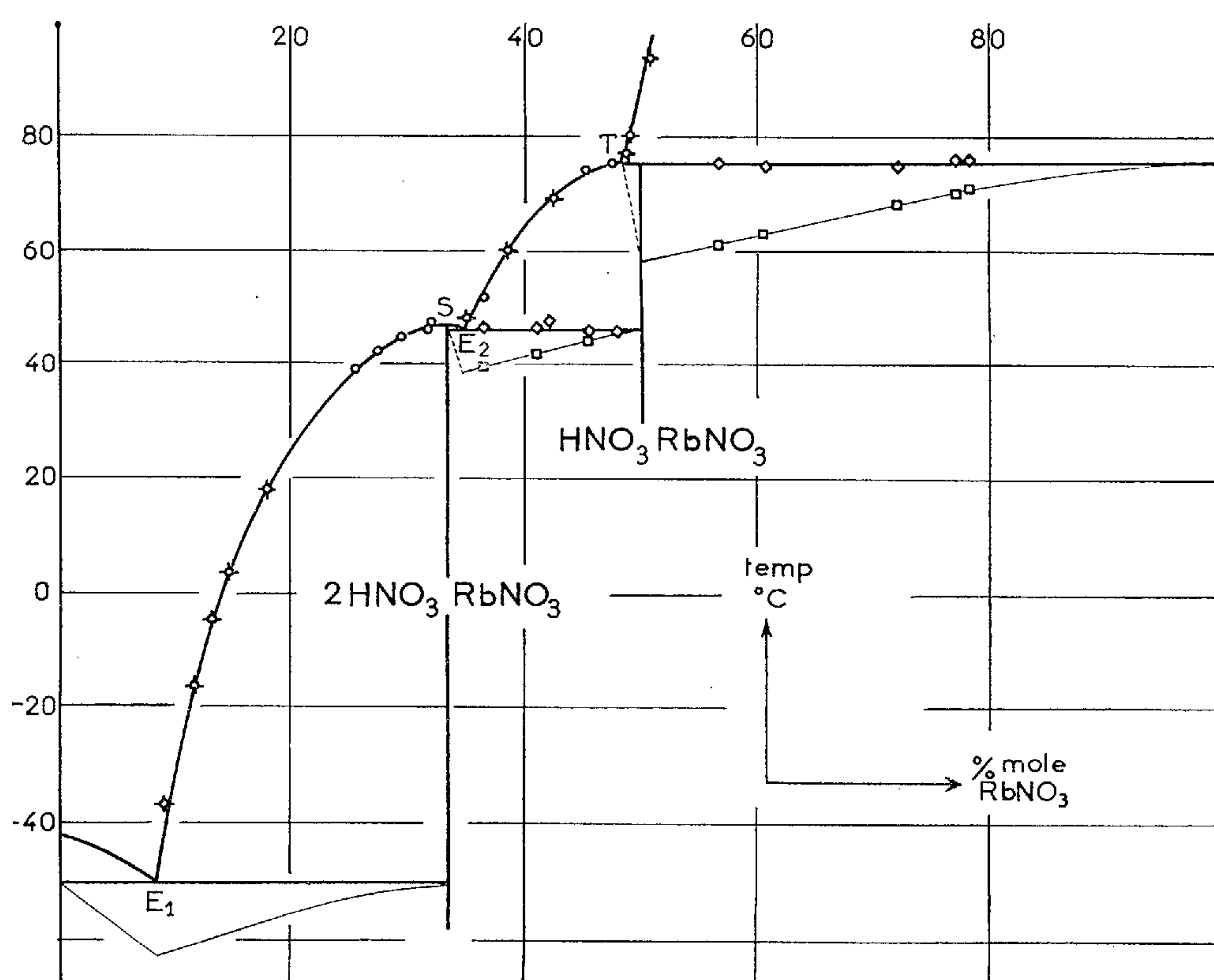
CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres liquide-solide du binaire, acide nitrique-nitrate de rubidium.* Note (*) de Mme **Jacqueline Potier**, M. **Antoine Potier** et Mme **Josette Colin**, transmise par M. Louis Hackspill.

La détermination de ce diagramme fait apparaître l'existence de deux composés définis, le disolvat $(HNO_3)_2RbNO_3$ à fusion congruente $f=+47{,}9$°C et le monosolvat à fusion non congruente (transition à + 75,0° C). Les coordonnées des principaux points du diagramme sont indiquées.

Dans le cadre d'une étude générale des binaires acide nitrique-nitrates alcalins, nous avons déterminé, de — 78 à + 100° C, le diagramme des équilibres entre les phases liquides et solides du binaire acide nitrique-nitrate de rubidium.

Ce système n'a fait l'objet d'aucune recherche étendue. Cependant, Ditte ([1]), puis Wells et Metzger ([2]) ont signalé l'existence d'un disolvat « fondant entre 39 et 46° » et d'un monosolvat « fondant à 62° C ». De plus, Ditte a indiqué la présence de 5 HNO_2, 2 $RbNO_3$.

Les techniques que nous avons utilisées ont déjà été décrites ([3]). Elles joignent à des mesures d'analyse thermique différentielle au réchauffement, après des traitements thermiques appropriés, des mesures de solubilité faites seulement pour déterminer les équilibres liquide-solide sur des branches de liquidus à forte pente *dt/dx*.



Les résultats sont rassemblés sur la figure.

Le diagramme déterminé ressemble beaucoup à celui du système HNO_3-KNO_3, le disolvat $(HNO_3)_2$, $RbNO_3$ et le monosolvat HNO_3, $RbNO_3$ y apparaissent, le premier avec une fusion congruente et une toute petite branche de liquidus SE^2 tout comme $(NHO_3)_2$, KNO_3. Le second est à fusion non congruente (palier de transition) tout comme HNO_3, KNO_3. La ressemblance avec le système NHO_3-NH_4NO_3 ([4]) est moins marquée.

— La branche de liquidus HNO_3-E_1 correspond à l'abaissement de la fin de fusion de l'acide nitrique en fonction de l'addition de nitrate. Les

fins de fusion ainsi obtenues se placent sur la courbe des abaissements cryoscopiques déterminée par Dunning et Nutt [3] et par nous-même [4] pour les binaires HNO_3-KNO_3 et HNO_3-NH_4NO_3.

Pour obtenir de bonnes fins de fusion, il a fallu geler les mélanges dans l'azote liquide, les laisser se cristalliser au réchauffement et stabiliser la masse cristalline en des recuits de 24 h à la température de — 78° C (le passage dans l'azote liquide n'était pas nécessaire dans le cas de KNO_3).

— L'eutectique E_1 (HNO_3, disolvat) apparaît à — 50,2° C sur toutes les courbes d'analyse thermique dans cette région du diagramme. La technique de cristallisation indiquée plus haut a permis de construire le graphique de Tammann correspondant. Les coordonnées sont : % en poids $RbNO_3$, 18,2 ± 0,6; % moles, 8,7 ± 0,4; t_{eut}, 50,2 ± 0,2° C.

— La branche de liquidus E_1, disolvat, a été obtenue par des mesures de solubilité (points étoilés) et d'analyse thermique (cercles). La figure met en évidence la fusion congruente du disolvat

$$f = + 47,9 \pm 0,2^\circ\mathrm{C}.$$

— L'eutectique E^2 (disolvat, monosolvat), est présent à + 46,9° C sur les courbes d'analyse thermique obtenues immédiatement après avoir gelé les mélanges de composition comprise entre 34 et 50 % en moles. Le diagramme de Tammann construit révèle que ce phénomène a un maximum d'importance pour une composition voisine de 34 %, puis s'effondre pour des concentrations de l'ordre de 33 %. La concentration exacte est fixée par l'intersection de la courbe de liquidus allant de E_2 à la transition avec l'horizontale d'eutexie. Les coordonnées d'eutexie sont : % en poids $RbNO_3$, 55,5 ± 0,6; % moles, 34,8 ± 0,4; t_{eut}, 46,9 ± 0,2° C.

— Dans le liquidus E_2T, deux fins de fusion obtenues pour un dt/dx faible complètent des mesures de solubilité.

— La transition T est caractérisée par l'intersection des deux liquidus E_2T et T $RbNO_3$ et par le diagramme de Tammann d'un accident se produisant à 75° C.

Ce dernier ne peut être obtenu qu'avec précautions. On dissout à chaud les mélanges, hétérogènes, dans le tube laboratoire, on les trempe dans un bain de trichloréthylène et carboglace. Une première courbe de montée en température est prise immédiatement. Le lendemain, après que le mélange ait refroidi toute la nuit lentement, une deuxième courbe est prise.

L'accident apparaît pour une température de 75° C et son importance est maximum vers 50 % en moles, indiquant l'existence d'un monosolvat à fusion non congruente. Mais la concentration exacte du point de transition est fixée par l'intersection des deux liquidus; les coordonnées sont : % en poids $RbNO_3$, 69,2 ± 0,6; % moles, 49,0 ± 0,4; t_{trans}, 75,0 ± 0,2° C.

— Le tracé du dernier liquidus a été amorcé. Il est à souligner que pour

des solutions très riches en nitrate, il n'y a pas de décomposition appréciable, même pour des températures voisines de 100° C. Le composé 5 HNO^3, $RbNO_3$ signalé par Ditte n'a pas été retrouvé.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) DITTE, *Comptes rendus*, 89, 1879, p. 378 et *Ann. Chim. Phys.*, 18, 1879.

(2) WELLS et METZGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, 1901, p. 273.

(3) A. et J. POTIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1317.

(4) A. et J. POTIER, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(5) DUNNING et NUTT, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 15.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure de l'orthotantalate d'aluminium.* Note (*) de **GABRIEL SARAZIN**, présentée par M. René Perrin.

Au cours de nos recherches sur quelques composés réfractaires, nous avons préparé un composé d'alumine et d'oxyde de tantale, stable à haute température. Ce composé, de formule $AlTaO_4$, est quadratique, type rutile, avec les paramètres $a = 4,568$ Å, $c = 2,964$ Å.

Un mélange équimoléculaire $Al_2O_3 + Ta_2O_5$, finement broyé et soigneusement mélangé a été fondu (environ 1800°C) dans un four à résistor de tungstène (1), (creuset en molybdène) et ensuite trempé. Nous avons obtenu un produit brun foncé.

Sur ce produit, des diagrammes de poudre ont été réalisés à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer de 114,6 mm de diamètre et d'une chambre P. M. de Wolff (2) associée à un monochromateur Guinier (rayonnement CuK_α, 37 kV).

Dans le tableau suivant, nous indiquons :

Colonne 1 : le numéro de la raie;

» 2 : les distances réticulaires *dpqr* en angströms;

» 3 : les indices (*pqr*);

» 4 : les intensités relatives pour les 13 premières raies, mesurées à l'aide d'un microdensitomètre;

» 5 : les intensités calculées, pour la valeur $x = 0,30$ du paramètre déterminant la position des atomes d'oxygène.

Nous avons indexé ce système en utilisant une méthode analytique d'étude des diagrammes de poudre (3). Nous avons déterminé une maille quadratique, dont les paramètres, calculés par la méthode des moindres carrés (4) appliquée aux raies pour lesquelles $\theta > 60°$ (22 à 26) sont :

$$\left.\begin{array}{l} a = 4,568 \pm 0,001 \text{ Å} \\ c = 2,964 \pm 0,001 \text{ Å} \end{array}\right\} \frac{c}{a} = 0,649.$$

Le volume de la maille est $V = 61,85$ Å^3. La densité macroscopique du produit, déterminée au moyen d'un pycnomètre, est $\varpi = 6,9$. Le nombre de motifs $AlTaO_4$ par maille est donc :

$$Z = \frac{\varpi VN}{M} = 0,96 \sim 1,$$

$$N = 6,06.10^{23}, \qquad M = 272.$$

Le diagramme de poudre est semblable à celui du rutile (en particulier les réflexions oqr avec $q + r = 2n + 1$ sont nulles) dont le groupe spatial est $P/4\,mnm$.

1 n°.	2 d_{pqr}.	3 (pqr).	4 $\frac{I}{I_0}$ observé.	5 $\frac{I}{I_0}$ calculé.
1	3,229	110	100	100
2	2,486	101	72	80
3	2,283	200	20	21
4	2,183	111	f	5
5	2,043	210	ff	1
6	1,682	211	62	66
7	1,615	220	17	17
8	1,482	002	f	7
9	1,445	310	14	16
10	1,354	301	24	20
11	1,347	112	14	15
12	1,243	202	f	8
13	1,163	231	15	17
14	1,093	222	–	–
15	1,039	411	–	–
16	1,035	312	–	–
17	0,9660	103	–	–
18	0,9050	402	–	–
19	0,8964	510	–	–
20	0,8897	213	–	–
21	0,8735	431–501	–	–
22	0,8712	332	–	–
23	0,8411	422	–	–
24	0,8288	303	–	–
25	0,8156	521	–	–
26	0,7834	530	–	–
27	0,7790	323–441	–	–

En supposant, comme l'a déjà observé K. Brandt ([5]) sur une série de composés ABO_4 présentant la structure rutile, que les ions A et B soient répartis statistiquement aux positions o o o, 1/2 1/2 1/2, les atomes d'oxygène occupent les positions

$$xxo,\quad \bar{x}\bar{x}o,\quad \frac{1}{2}+x,\quad \frac{1}{2}-x,\quad \frac{1}{2},\quad \frac{1}{2}-x,\quad \frac{1}{2}+x,\quad \frac{1}{2}.$$

Nous avons déterminé x en comparant les valeurs relatives des intensités, mesurées au microdensitomètre, d'un cliché DS avec les intensités calculées au moyen de la formule

$$I = [KA(\theta)\delta] \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos\theta} F^2_{pqr} n.$$

Les valeurs des intensités relatives ont été calculées de manière à obtenir 100 pour la raie la plus intense (110). Pour $x = 0,30$, nous avons une bonne concordance entre les valeurs calculées et observées. Pour cette valeur, les distances interatomiques sont

$$M - O = 1,94 \text{ Å} \quad \text{et} \quad O - O = 2,58 \text{ Å}.$$

Par un recuit à une température inférieure (1300° C), ce composé est transformé en une variété polymorphe que nous nous proposons d'étudier. Cette transformation pourrait s'interpréter en admettant que la différence des rayons ioniques entre Al^{3+} (0,54 Å) et Ta^{5+} (0,68 Å) nous conduit à la limite de stabilité de la structure rutile.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) H. Forestier et A. Mangin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1200-1202.
(2) P. M. de Wolff, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 207-211.
(3) R. Hesse, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 200-207.
(4) M. V. Cohen, *Rev. Sc. Instruments*, 6, 1935, p. 68-74 et 7, 1936, p. 155.
(5) K. Brandt, *Arkiv für Kemi, Mineralogi och Geologi*, 17, 1944, p. 1-8.

ANALYSE FONCTIONNELLE ORGANIQUE. — *Sur l'utilisation des alcoylidène-triphénylphosphoranes bétaïniques* (1) *comme réactifs caractéristiques et sélectifs de la fonction aldéhyde.* Note de M. **Michel Siemiatycki**, transmise par M. Charles Dufraisse.

On utilise la sélectivité de la réaction de Wittig constatée pour certains phospho-ylènes bétaïniques sur les aldéhydes (à l'exclusion des cétones) pour l'analyse fonctionnelle des premiers. Deux bromures de triphénylphosphonium renfermant un groupement sulfone, comme générateurs de phospho-ylènes, sont proposés, ainsi qu'une technique réactionnelle.

En lisant les travaux de F. Ramirez et ses collaborateurs (2), (3), (4) (5), sur le triphénylphosphoniumcyclopentadiénylide et sur les triphénylphosphine acylméthylènes, donc des ylènes du type bétaïnique, notre attention fut attirée par le fait que ces composés sont parfaitement réfractaires à l'action des cétones et qu'ils réagissent assez paresseusement avec les aldéhydes. En effet, les ylènes réagissant avec des cétones possèdent une double liaison phosphore méthylène et l'attaque du doublet de cette

liaison sur le carbonyle est à l'origine de la réaction de Wittig. Dans le cas des phosphoylènes bétaïniques, la distribution électronique dans la molécule est telle que le poids de la forme méthylénique est très faible et les électrons fortement déplacés vers l'hétéroatome, ou comme c'est le cas de la triphénylphosphoniumcyclopentadiénylide vers le noyau aromatisé. Nous verrons par la suite que les ylènes bétaïniques décrits dans ce travail sont colorés probablement grâce au poids de la structure quinoïde dans la molécule.

Si la littérature cite de nombreux et excellents réactifs caractéristiques du carbonyle, elle est très pauvre en réactifs sélectifs de la fonction aldéhyde. Nous avons donc cru pouvoir utiliser cette sélectivité d'action des phosphoylènes bétaïniques pour la recherche d'un réactif caractéristique des aldéhydes.

Pour qu'un ylène puisse jouer ce rôle :

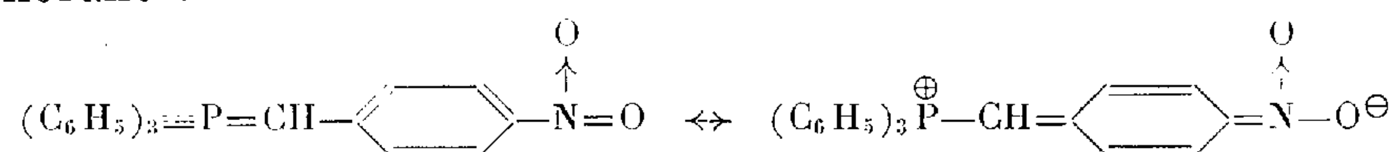
1° il doit être plus réactif vis-à-vis des aldéhydes que les ylènes étudiés par Ramirez mais l'augmentation de la réactivité serait fatalement accompagnée par la diminution de la stabilité à l'hydrolyse. De tels ylènes seraient difficilement isolables à l'état pur, ce qui nous obligerait à les libérer de leurs sels de phosphonium au cours de la réaction en présence d'aldéhyde comme accepteur. Pour un bon réactif, la vitesse de la réaction de Wittig doit être supérieure à la vitesse d'hydrolyse.

2° la molécule éthylénique attendue doit être d'un isolement facile et d'une stabilité suffisante;

3° la présence d'un hétéroatome facile à doser avec précision, facilite la détermination du poids moléculaire;

4° la réaction doit être réalisable rapidement et sans précautions spéciales.

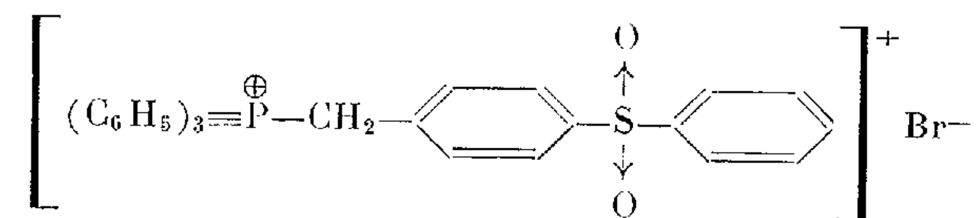
Nous avons pensé tout d'abord au triphényl *p*-nitrobenzylidènephosphorane :



composé rouge décrit par Krohnke (⁵). Comme ce composé ne peut pas être isolé à l'état pur, nous avons préféré libérer l'ylène en présence d'aldéhyde par la quantité stœchiométrique de soude à la température de 60-65°. Dans ces conditions, la vitesse d'hydrolyse de l'ylène est plus grande que la vitesse de la réaction de Wittig (rendements médiocres) et les produits éthyléniques formés sont généralement difficiles à isoler sans recours à la chromatographie.

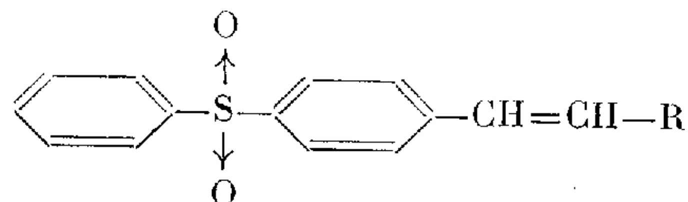
Nous avons donc cherché à remplacer ce réactif par un autre mieux adapté. Comme les sulfones aromatiques sont généralement bien cristallisées, nous avons réalisé la synthèse du bromure de triphényl (phényl

p-benzyl S-sulfonyl) phosphonium

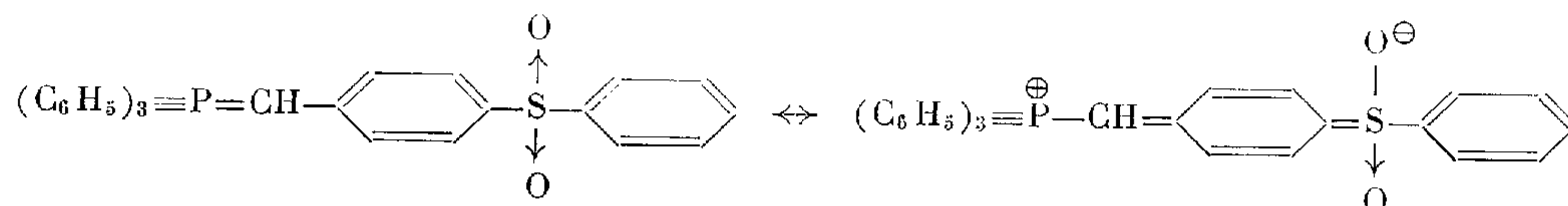


qui recristallisé dans le chloroforme, fond à 253-258° et que nous appellerons le « réactif H ». Le point de départ fut la phényl *p*-bromo benzyl sulfone, inconnue à notre connaissance et obtenue par bromation vers 160° de la phényl *p*-tolyl sulfone (7). Ce bromure, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool fond vers 132° sans décomposition.

Le réactif H agité avec une solution aqueuse de soude fournit un précipité jaune relativement stable dans l'eau du fait de son insolubilité. Par contre, en présence d'alcool, l'hydrolyse est rapide. Si le produit jaune est libéré à chaud (à partir de 65°) en solution alcoolique, en présence d'aldéhyde et par la soude aqueuse, la réaction de Wittig a lieu régulièrement, l'éthylénique prenant généralement naissance sous forme trans :

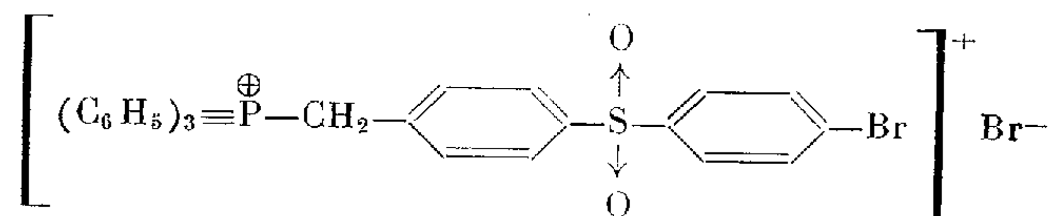


(les rendements ne dépassent guère 50 % si on utilise des quantités stœchiométriques de réactifs). Ceci nous conduit à attribuer à l'intermédiaire jaune la structure mésomère :



Les éthyléniques obtenus avec le réactif H sont généralement bien cristallisés et faciles à purifier, mais la concurrence de l'hydrolyse vis-à-vis de la réaction de Wittig étant encore importante, nous avons pensé éviter cet inconvénient en augmentant la polarité du groupement sulfonique.

Nous avons atteint ce but, en introduisant un atome de brome sur le phényle en position para. Nous avons en effet préparé le bromure de phosphonium



qui, recristallisé dans l'alcool, fond vers 308° et que nous allons appeler

le « réactif Br ». Cette synthèse exige la bromation vers 160° de la *p*-bromo phényl-*p*-tolyl sulfone ([8]). La *p*-bromophényl-*p*-bromobenzyl sulfone, recristallisée plusieurs fois dans l'alcool, fond à 138°.

L'ylène jaune obtenu à partir du « réactif Br » est manifestement plus stable que le précédent; il reste assez longtemps inchangé même dans l'alcool à froid. De même, à chaud la coloration jaune persiste plus longtemps en l'absence d'aldéhyde qu'en sa présence. Les rendements de la réaction de Wittig dépassent souvent 70 % et la purification des produits est généralement facile.

La méthode que nous venons de présenter nous paraît suffisamment pratique pour être utilisée couramment au laboratoire. Les réactifs sont d'un accès facile. Si l'aldéhyde est saturé, il peut être assez facilement récupéré de son dérivé caractéristique par l'action d'ozone. Jusqu'ici tous les aldéhydes mis en expérience ont donné une réaction positive et toutes les cétones une réaction négative. Nous nous proposons de vérifier la généralité de ces premières constatations.

([1]) Nous appelons les alcoylidènes-triphénylphosphoranes bétaïniques les ylènes mésomères dont une forme limite est une bétaïne et dont la charge négative n'est pas portée par le carbone voisin du phosphore.

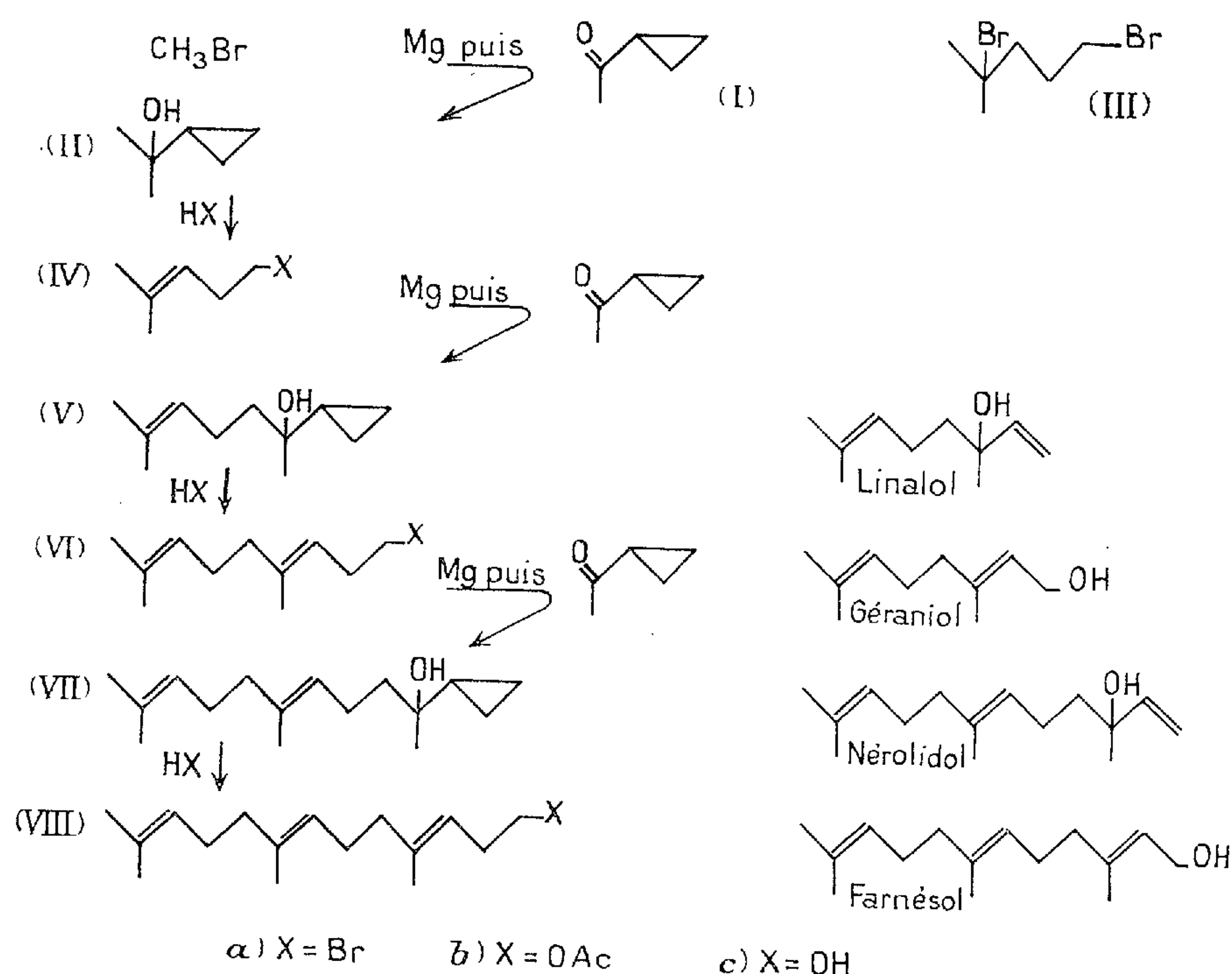
([2]) F. Ramirez et S. Derschowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 5614.
([3]) F. Ramirez et Lévy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **21**, 1956, p. 488.
([4]) F. Ramirez et Lévy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 67.
([5]) F. Ramirez et Derschowitz, *J. Org. Chem.*, **22**, 1957, p. 41.
([6]) F. Kröhnke, *Chem. Ber.*, **83**, 1950, p. 291.
([7]) Newell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **20**, 1897, p. 303.
([8]) C. A. Buchler et J. E. Moster, *J. Org. Chem.*, **4**, 1939, p. 262.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de récurrence pour l'édification des chaînes isopréniques.* Note (*) de MM. **Marc Julia, Sylvestre Julia** et **Rémy Guégan**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction du dérivé de Grignard d'un halogénure avec la méthylcyclopropylcétone conduit à un alcool cyclopropanique. L'acide bromhydrique transforme ce carbinol en un bromure β-éthylénique avec lequel on peut recommencer les mêmes opérations. Les produits obtenus ont la structure régulière des chaînes isopréniques naturelles à enchaînement « tête à queue ».

Les cétones cyclopropaniques sont très facilement accessibles en particulier la méthylcyclopropylcétone (I) ([1]). Les dérivées de Grignard donnent par réaction avec ces cétones des carbinols cyclopropaniques. Ces carbinols sont sensibles à l'action des acides minéraux. Déjà Kishner et Klawikordow ([2]) avaient montré que le carbinol (II) était transformé par l'acide bromhydrique

fumant en dibromo-2.5 méthyl-2 pentane (III). Plusieurs auteurs ont, par la suite étudié cette réaction : P. Bruylants et A. Dewael ([3]) ont montré que les acides chlorhydriques fumant et bromhydrique donnaient avec le carbinol (II) les halogénures (IV) où X = Cl ou Br. T. A. Favorskaïa et S. A. Fridman ([4]) ont, plus récemment, obtenu le même chlorure (IV, X = Cl) à l'aide de l'acide chlorhydrique 1 : 1.



L. Willimann et H. Schinz ([5]) ont préparé le bromo-1 méthyl-4 pentène-3 (IV *a*) par une autre voie; ils l'ont transformé en dérivé de Grignard qu'ils ont condensé avec l'acroléine.

Il nous est apparu que si l'on faisait réagir le dérivé de Grignard du bromure (IV*a*) sur une molécule de méthylcyclopropylcétone (I), on obtiendrait un nouveau carbinol (V) cyclopropanique, dont le cycle pourrait probablement être également ouvert par les acides minéraux, en particulier par l'acide bromhydrique, pour donner un nouvel halogénure (VI) possédant cinq carbones de plus et ainsi de suite. Il apparaissait donc possible d'élaborer une méthode de récurrence permettant d'ajouter à un radical carboné cinq nouveaux carbones dont quatre en chaîne droite et un porté par le premier carbone du motif. La répétition de cette opération conduirait à une chaîne isoprénique possédant des doubles liaisons (une par « reste isoprénique ») régulièrement disposées.

Nous avons pu, effectivement, par les opérations indiquées, à partir du

bromure de méthyle et en utilisant l'une après l'autre trois molécules de méthylcyclopropylcétone, obtenir des corps en C_6 puis en C_{11} puis en C_{16}.

La condensation du bromure de méthylmagnésium avec la cétone (I) a donné (75 %) le carbinol (II) É 121-122°, n_D^{20} 1,4345, transformé par HBr à 48 % à froid en le bromure (IV*a*) 75 %) $É_{84}$ 84-85°, n_D^{19} 1,4775.

Le Grignard de (VI*a*) a été condensé avec la cétone (I) pour donner (70 %) l'alcool (V), $C_{11}H_{20}O$, $É_{20}$ 115-118°, n_D^{20} 1,4660, transformé par HBr à 48 % en le bromure (VI*a*) (83 %) $É_1$ 88-92°, n_D^{22} 1,4918.

Le Grignard de (IV*a*) a été enfin condensé avec la cétone (I) pour donner (53 %) le carbinol (VII) $C_{16}H_{28}O$, $É_{0,02}$ 96-98°, n_D^{21} 1,4822 qui traité comme (II) et (V) a donné le bromure (VIII *a*) (76 %) $É_{0,35}$ 120-124°, n_D^{22} 1,4990.

Les trois bromures en C_6, C_{11} et C_{16} ont été transformés en *acétates* par ébullition avec l'acétate de potassium dans l'acide acétique.

(IV*b*) (68 %), $É_{60}$ 88-91°, n_D^{27} 1,4370;

(VI*b*) (84 %), $É_{0,3}$ 88-92°, n_D^{23} 1,4600;

(VIII*b*) (83 %), $É_{0,15}$ 105-108°, n_D^{28} 1.4742.

Ces acétates ont été saponifiés par la potasse méthanolique ce qui nous a donné les *alcools primaires* :

(IV*c*) dinitrobenzoate F 66°, $C_{13}H_{14}O_6N_2$ identique à un dérivé de l'alcool préparé d'après (5).

(VI*c*) (75 %), $C_{11}H_{20}O$, $É_{0,25}$ 74-75°, $n_D^{24,5}$ 1,4726 ; *p*-phénylazobenzoate F 39°, $C_{24}H_{28}O_2N_2$ identique à un dérivé de l'alcool obtenu par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium de l'acide homogéranique.

(VIII*c*) (85 %) $C_{16}H_{28}O$, $É_{0,1}$ 115°, $n_D^{22,5}$ 1,4862.

Les quatre nouveaux alcools obtenus (V), (VI*c*), (VII) et (VIII*c*) ont des odeurs très agréables. Leurs formules sont d'ailleurs très voisines de celles, respectivement du linalol (IX), du géraniol (X), du nérolidol (XI) et du farnésol (XII) : (V) et (VII) dérivent de (IX) et (XI) en remplaçant la double liaison terminale par un cycle à trois carbones. On sait que ces deux groupements se ressemblent par bien des propriétés. Les deux autres (VI*c*) et (VIII*c*) sont des homologues de (X) et (XII). Remarquons que récemment C. F. Seidel et M. Stoll (6) ont découvert parmi les constituants volatils de l'ambre gris le γ-cyclohomogéraniol.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) G. W. Kannon, R. C. Ellis et J. R. Leal, *Org. Synth.*, 31, p. 74.

(2) *Chem. Zentr.*, 2, 1911, p. 363.

(3) *Bull. Acad. Roy. belge*, Classe Sciences, (5), 14, 1928, p. 140.

(4) *J. Chim. Gén. U. R. S. S.*, 15, 1945, p. 421 ; *Chem. abstr.*, 40, 1946, p. 4655.

(5) *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 2401.

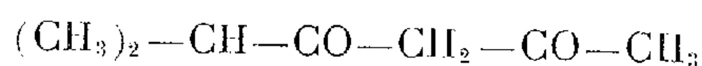
(6) *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1990.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétique de la condensation du formaldéhyde avec la méthyl-2 hexanedione-3.5. Étude critique de l'influence du tampon.* Note (*) de M. **Paul Rumpf** et Mlle **Marguerite Diard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Pour le processus d'association bimoléculaire entre le formaldéhyde et l'anion fourni par la dicétone, les constantes de la relation d'Arrhenius sont $E = 14{,}6 \pm 0{,}3$ kcal et $\log_{10} PZ = 12$. On a vérifié que les tampons utilisés n'exercent pas d'effet catalytique sur cette condensation.

Dans une Note antérieure [1] nous avons montré que la réaction de β-hydroxy-carbonylation de la méthyl-3 pentanedione-2.4 avec le formaldéhyde se fait en catalyse basique, la dicétone réagissant sous forme d'ion énolate. La réaction étant très rapide, nous avions dû opérer à des pH assez bas et nous avions pu montrer que dans les conditions où les équilibres entre dicétone, ion énolate et énol s'établissent instantanément, la réaction peut être suivie par spectrophotométrie de la diminution d'absorption de l'énol. A ces pH, en effet, la concentration en ion énolate est si faible qu'elle ne peut être mesurée directement par spectrophotométrie, mais seulement calculée à partir du pK.

Nous avons fait la même étude avec la méthyl-2 hexanedione-3.5

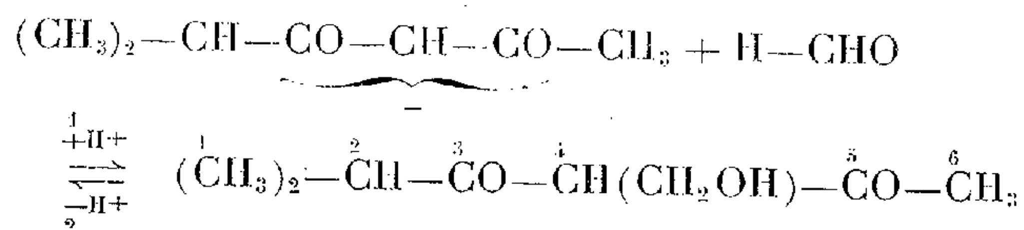


$$(CH_3)_2-CH-CO-CH_2-CO-CH_3$$

et le formaldéhyde. Préparé par la méthode de Claisen [2] c'est un produit bouillant à 47° sous 9 mm. (Analyse : calculé %, C 65,62; H 9,38; O 25; trouvé %, C 65,70; H 9,36; O 25,32.) A 25° le coefficient d'extinction moléculaire du mélange de cétone et d'énol en équilibre est $\varepsilon_{max} = 2\,070$ pour $\lambda_{max} = 2\,750$ Å. Pour l'ion énolate $\varepsilon_{max} = 21\,750$ pour $\lambda_{max} = 2\,940$ Å. Par titrage potentiométrique en solution aqueuse N/100, on trouve $pK_{20°} = 9{,}43$.

Le mode opératoire utilisé pour suivre la cinétique a été décrit dans la Note précédente [1].

Dans les conditions de notre étude, la condensation avec le formaldéhyde se limite certainement à la fixation d'une seule molécule :



$$(CH_3)_2-CH-CO-\overset{-}{CH}-CO-CH_3 + H-CHO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \overset{1}{(CH_3)_2}-\overset{2}{CH}-\overset{3}{CO}-\overset{4}{CH}(CH_2OH)-\overset{5}{CO}-\overset{6}{CH_3}$$

L'acidité de la dicétone étant considérablement diminuée par la fixation de la première molécule de formaldéhyde, comme le montre l'étude des dérivés substitués entre les deux CO [3], la fixation d'une seconde molécule ne peut se faire qu'à une vitesse beaucoup plus faible. De plus, l'absorption mesurée en

fin de réaction correspond bien à celle des dérivés monosubstitués en 4, qui est beaucoup plus forte que celle des disubstitués.

Nous avons appliqué la méthode cinétique d'isolement, le formaldéhyde étant en excès; comme dans la Note précédente ([1]), nous avons observé un ordre 1 par rapport à l'ion carbéniate-énolate. De même, l'ordre est 1 par rapport au formaldéhyde, à condition que la vitesse ne soit pas trop grande; sinon on observe un ralentissement, l'ionisation n'étant plus assez rapide pour renouveler instantanément les ions énolate.

A cause de l'influence possible de la nature et de la concentration du tampon, il convient ici d'apporter certaines précisions. Nous avons utilisé les tampons de Britton ([4]) acide citrique-soude, jusqu'à pH 5,86 et au-dessus, le phosphate monopotassique-soude, dont l'échelle de pH est étendue. Dans ces tampons, la loi de Beer est suivie et l'équilibre d'énolisation immédiat ([1]). Nous avons également étudié la vitesse de la réaction pseudomonomoléculaire dans une série de tampons de référence de concentration c variable en phosphate ([5]). Jusqu'à $c = 0,01$ (force ionique $\mu \leq 0,04$) les vitesses sont inchangées, compte tenu de la variation de pH du tampon, mais ensuite elles augmentent avec la concentration de ce tampon. Cela semble dû à l'influence de la force ionique sur l'activité de l'ion énolate, car la modification de vitesse est la même lorsqu'on double la force ionique, soit en doublant la concentration en phosphate, soit en ajoutant du chlorure de sodium. De plus, à force ionique égale, les ions citrate et phosphate donnent la même vitesse. Tous ces faits montrent que les variations de force ionique n'agissent pas directement sur la vitesse de condensation entre le formol et l'ion énolate, mais sur la concentration C_{A^-} de cet ion à un pH donné, en modifiant le rapport f_{A^-}/f_{AH} des coefficients d'activité de la dicétone AH et de son anion A^-, conformément à la formule

$$pH - pK_a = \log \frac{C_{A^-}}{C_{AH}} + \log \frac{f_{A^-}}{f_{AH}},$$

K_a étant la constante d'équilibre en termes d'activité.

En déterminant directement par spectrophotométrie le rapport C_{A^-}/C_{AH} dans divers tampons de force ionique 0,2 et de pH voisin du pK_a nous avons trouvé pour $\log(f_{A^-}/f_{AH})$ une valeur qui confirme l'hypothèse précédente : $-0,13$ au lieu de $-0,10$ obtenu par cinétique, écart très explicable si l'on tient compte de la précision des mesures de pH à $\pm 0,02$ unité près.

Comme toute l'étude cinétique a été menée dans des tampons classiques c'est-à-dire relativement concentrés ($\mu = 0,12$), il est nécessaire, pour le calcul de la constante de vitesse du processus bimoléculaire k_2, de faire une correction d'activité que la vérification précédente nous permet d'évaluer à $-0,07$. Cette correction peut être considérée comme indépendante de la température dans la zone étudiée.

Il est nécessaire également de connaître la variation de pK_a avec la température. Pour cela, nous avons fait des titrages potentiométriques à 22, 35 et 45°C; la variation est faible et linéaire en fonction de $1/T$, ce qui permet d'interpoler sans risque d'erreur.

Pour les mesures d'énergie d'activation nous avons travaillé entre 15 et 54°C, ces limites étant imposées à la fois par la vitesse et par les difficultés des mesures spectrophotométriques à température élevée. Les mesures ont été faites dans le tampon acide citrique-soude de pH 5,15 à 25° (force ionique $\mu = 0,12$) dont la variation avec la température a été donnée par Britton ([4]). A chaque température nous avons fait deux expériences à deux concentrations en formaldéhyde, du simple au double, afin de vérifier la réalisation des conditions où l'ordre est 1 par rapport au formaldéhyde. Le tableau suivant résume les mesures.

t(°C).	pH.	pK_a.	$\log_{10}\left(\frac{f_{A^-}}{f_{AH}}\right)$.	k_2(l.mol^{-1}.s^{-1}).	$\log_{10} k_2$.
15.................	5,13	9,46	−0,07	10,0	1,00
25.................	5,15	9,40	»	23,4	1,37
35,5...............	5,18	9,36	»	55,0	1,74
45.................	5,20	9,30	»	104,8	2,02
54.................	5,22	9,26	»	214	2,33

En portant $\log_{10} k_2$ en fonction de $10^3/T$ nous avons obtenu une droite dont la pente correspond à une énergie d'activation de $14,6 \pm 0,3$ kcal. L'extrapolation à température infinie donne $\log_{10} PZ = 12$.

On constate que le $\log_{10} PZ$ est nettement plus grand que dans le cas de la méthyl-3 pentanedione-2.4 (environ 10), ce qui était à prévoir en l'absence de groupement méthyle encombrant le voisinage du carbone sur lequel se fixe la molécule de formaldéhyde.

On constate également une élévation considérable de l'énergie d'activation. L'examen des modèles moléculaires suggère que, dans leur position la plus probable, les deux groupements méthyle fixés sur le même carbone de la dicétone empêchent la fixation de la molécule de formaldéhyde. Pour que la réaction ait lieu, il faudrait que le choc avec la molécule antagoniste les écarte par rotation libre ou par déformation d'un angle de liaison, ce qui nécessiterait un supplément d'énergie d'activation.

(*) Séance du 2 février 1959.

([1]) Mlle M. Diard et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2618.

([2]) Claisen et Ehrardt, *Ber.*, 22, 1889, p. 1009; Sprague, Beckham et Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2665.

([3]) P. Rumpf et Mme La Rivière (Esther d'Incan), *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 902.

([4]) H. T. S. Britton, *Hydrogen ions*, Chapman and Hall L. T. D., London, 1955, p. 355 et 359.

([5]) R. G. Bates et S. F. Acree, *J. Research N. B. S.*, 34, 1945, p. 373.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydratation des pyridinaldéhydes et des quinoléinaldéhydes.* Note (*) de MM. **Étienne Laviron** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude spectroscopique des pyridinaldéhydes libres et quaternisés en milieu tampon confirme l'hypothèse d'une hydratation privilégiée de l'ion pyridinium. La vitesse de catalyse acide de déshydratation est accessible par voie polarographique. Les courbes $\log k = f(H_0)$ sont linéaires. Polarographie des quinoléinaldéhydes.

Nous avons signalé récemment ([1]) les anomalies polarographiques présentées par les pyridinaldéhydes. Diverses études physicochimiques précisent et confirment les hypothèses émises.

Spectroscopie des dérivés carbonylés de la pyridine. — Les premières mesures d'absorption, faites entre 2 100 et 4 000 Å dans différents tampons, montraient nettement un affaiblissement de la bande d'absorption (R) du carbonyle libre en milieu acide ([2]). Une nouvelle confirmation de l'hydratation est apportée par l'étude du déplacement $\Delta\lambda$ subi par le maximum de la bande B quand on passe de la pyridine à ses dérivés carbonylés.

Le tableau I donne les incréments $\Delta\lambda$ calculés en milieu acide et en milieu neutre :

Tableau I.

Dérivé......	NC_5H_4CHO.			$CH_3^+NC_5H_4CHO$.		$NC_5H_4COCH_3$.			$CH_3^+NC_5H_4COCH_3$.	
Position du substituant.	2	3	4	3	4	2	3	4	3	4
(pH 1)........	15	10	−10	40	10	110	50	170	80	210
(pH 6,8).....	60	90	(−10 ; 250)	30	0	105	70	220	70	200

Pour les cétones libres ou quaternisées on observe, quel que soit le milieu, un déplacement bathochrome du maximum comparable à ceux de la série benzénique. Pour les aldéhydes cet incrément, normal en milieu neutre, devient très faible en milieu acide. L'interprétation apparaît immédiate : en milieu neutre le carbonyle reste libre et son effet électronique normal n'est pas modifié; en milieu acide il se trouve progressivement remplacé par le groupement $CH(OH)_2$ à effet électronique très faible.

Pour tous les aldéhydes quaternisés l'incrément $\Delta\lambda$ est en effet assez faible et reste invariant avec le pH. Ces différents résultats montrent que l'hydratation se fait d'une façon privilégiée sur l'ion pyridinium.

Pour le dérivé 4 il apparaît deux bandes benzénoïdes que nous attribuerons respectivement à la forme libre et à la forme hydratée. Dans ce cas l'incrément du CO apparaît suffisant pour différencier les deux formes, alors qu'il est trop faible pour donner lieu à une séparation dans le cas des dérivés 2 et 3. Notre

hypothèse permet également d'interpréter les anomalies signalées par Grammaticakis ([3]).

Polarographie des pyridinaldéhydes en milieu fortement acide. — Nous avons étendu l'étude polarographique des aldéhydes de la pyridine au domaine des fortes acidités (solutions aqueuses de H_2SO_4, $HClO_4$ 0,1 à 15 N). Les vagues polarographiques sont en général bien définies. Le courant limite i_L, corrigé pour la viscosité, croît avec la concentration en acide, jusqu'à atteindre une

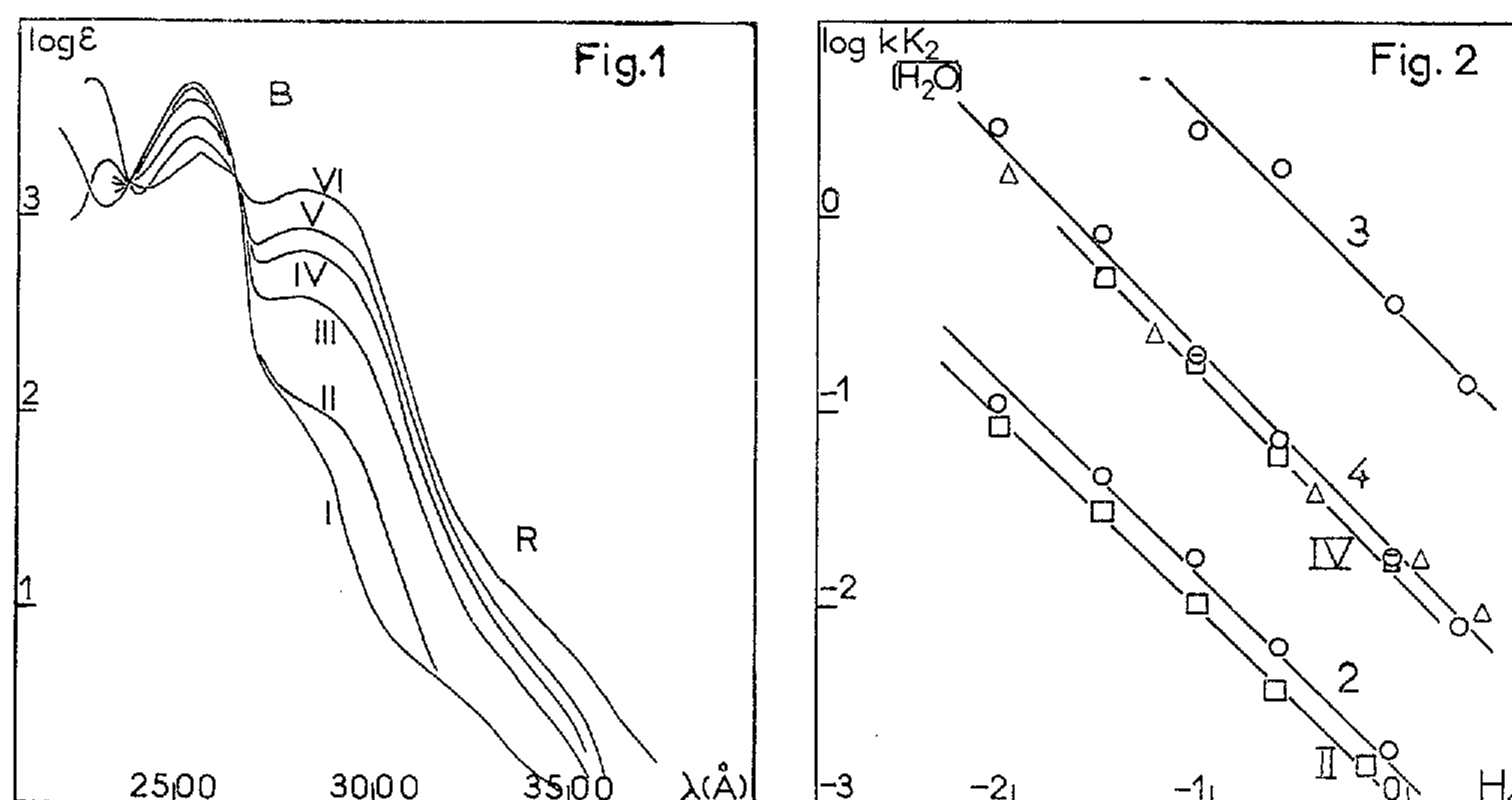


Fig. 1. — Spectre d'absorption ultraviolette du pyridinaldéhyde-4.
I, pH 0 et 1; II, pH 3; III, pH 4,16; IV, pH 4,65; V, pH 5,10; VI, pH 6,70.

Fig. 2. — Catalyse acide de déshydratation des aldéhydes.
Variation de la constante de vitesse avec la fonction d'acidité H_0.
2, 3, 4, pyridinaldéhydes 2, 3 et 4; II, IV, quinoléinaldéhydes 2 et 4.

valeur correspondant au courant de diffusion normal. Pour chaque valeur de i_L, l'équation de Koutecky ([4]) permet de calculer le produit kK_2/H_2O (k constante de vitesse de déshydratation catalytique, K_2 constante de l'équilibre d'hydratation).

Le tracé du graphique $\log kK_2/H_2O = f(H_0)$ (H_0, fonction d'acidité de Hammett) montre que les points obtenus se situent sur une même droite de pente 1. Ce résultat indique que le stade déterminant la vitesse de catalyse est une réaction du premier ordre par rapport à l'acide conjugué de l'hydrate ([5]). Le mécanisme de déshydratation de l'hydrate doit donc être du type A 1 ([6]).

Polarographie des quinoléinaldéhydes 2 et 4. — Les polarogrammes ont été tracés à des pH compris entre 0 et 14 dans les mêmes conditions que pour les dérivés de la pyridine ([1]). La vague de l'aldéhyde apparaît à des potentiels légèrement plus positifs que celle de l'homologue pyridinique. L'évolution de la vague du groupement carbonyle en fonction du pH reste de façon générale parallèle à celle obtenue pour les pyridinaldéhydes. Il faut cependant noter

une hydratation plus importante, aussi bien pour l'ion quinolinium que pour la base libre. Avec les notations déjà utilisées (1) on obtient les valeurs caractéristiques suivantes :

TABLEAU II.

Position du substituant.	i_m.	i_M.	$pK_A(pH_i)$.
2	(0,1)	3,5	3,10
4	(0,2)	1,5	4,25

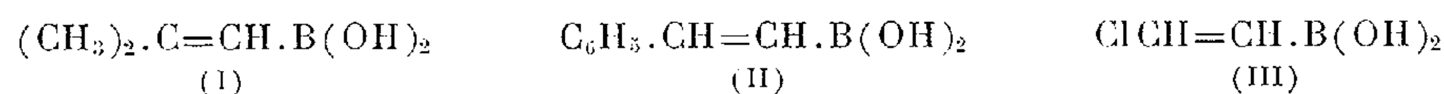
La catalyse acide de déshydratation des composés de cette série obéit aux mêmes lois que celles signalées plus haut pour les composés de la pyridine. Nous avons, d'autre part, retrouvé des anomalies polarographiques du même genre dans le cas du thiazolaldéhyde-2 et de son dérivé quaternisé (7) et nous essayons actuellement de synthétiser un sel de ferriciniumaldéhyde pour obtenir un nouveau type d'ion positif porteur d'une fonction aldéhyde.

(*) Séance du 2 février 1959.
(1) J. TIROUFLET et E. LAVIRON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 217.
(2) J. TIROUFLET et E. LAVIRON, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, 4, 1958 (sous presse).
(3) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 113.
(4) J. KOUTECKY, *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.*, 18, 1953, p. 608.
(5) L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw Hill Book Co, 1940, p. 275.
(6) F. A. LONG et M. A. PAUL, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 965.
(7) J. METZGER et E. LAVIRON. Résultats inédits.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application des magnésiens vinyliques à la préparation des acides vinylboroniques.* Note de MM. **HENRI NORMANT** et **JACQUES BRAUN**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des magnésiens vinyliques sur le borate de méthyle conduit aux acides vinylboroniques avec de bons rendements. On décrit, en outre, divers dérivés : anhydrides et esters. H_2O_2 provoque la rupture du groupement alcényle avec formation d'un composé carbonylé.

Peu d'acides boroniques, présentant une liaison éthylénique en α—β, ont été décrits :


$(CH_3)_2.C{=}CH.B(OH)_2$ (I) $C_6H_5.CH{=}CH.B(OH)_2$ (II) $ClCH{=}CH.B(OH)_2$ (III)

(I) résulte de l'action de $(CH_3)_2.C{=}CHLi$ sur $B(OCH_3)_3$ (1);

(II) a été isolé, sous forme d'anhydride, en traitant $C_6H_5.CH{=}CHBr$ et Mg par BF_4K (2);

(III) a été préparé par addition de BCl_3 à $CH{\equiv}CH$ (3).

Les rendements en produits bruts, ne sont que de 20-25 %. Une bonne méthode d'introduction d'un groupement alcényle consiste à faire réagir les magnésiens vinyliques (1 mole), préparés au sein du tétrahydrofuranne (4), sur

le borate de méthyle (1 mole), à basse température, vers $-70^\circ C$.

$$>C=\underset{|}{C}-MgX + B(OCH_3)_3 \rightarrow \underset{(IV)}{>C=\underset{|}{C}-B(OCH_3)_2} \xrightarrow{H_2O} >C=\underset{|}{C}.B(OH)_2$$

Le mélange est alors décomposé à froid, par un acide fort dilué ou par une solution saturée de $NHCl_4$. Les solutions aqueuses sont extraites en continu par l'éther (les premiers termes présentant une grande solubilité dans l'eau). Après élimination des solvants, on obtient les acides boroniques (IV) bien cristallisés.

Leurs esters ou *boronates* $>C=\underset{|}{C}.B(OR')_2$ (V) se préparent par action des alcools, en solution benzénique, sur les acides isolés ou leurs anhydrides (Rdt 90-95 %) ou directement sur le mélange brut de la condensation magnésienne (Rdt 50 %).

Les anhydrides (VI)

R
|
B
O O
R.B B.R
O
(VI)

$$R = >C=\underset{|}{C}-$$

ont été obtenues par déshydratation azéotropique de (IV) au moyen de C_6H_6 ou par chauffage de (IV) sous vide.

Ces anhydrides se combinent, avec un vif échauffement, à l'eau et aux alcools pour redonner (IV) et (V), ainsi qu'aux amines.

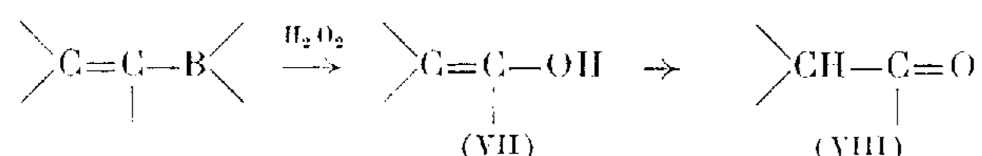
Divers résultats sont donnés dans le tableau suivant :

R.	R.B(OH)₂.	R.B(OR')₂. R'.	É/p.	d_4^t.	n_D^t.	Rdt (%).	B (%) trouvé.	B (%) calculé.
$CH_2=CH$	F 74°	$-CH_2-$	95/760	–	–	90	Polymér. à l'analyse	
		nC_4H_9	79-80/13	0,840/17	1,4209	50	5,60	5,87
$CH_3.CH=CH$ ...	F 86-87°	$-CH_2-$	37/ 14	0,969/19	1,4420	62	8,85	9,60
	anhydride $É_{12}$ 103°		137/760					
	d_{19} 0,972, n 1,4704	nC_4H_9	94/ 12	0,845/20	1,4281	–	5,5	5,46
	Rdt 68 %	$(CH_2)_4OH$	116/ 13	1,004/19	1,4679	–	4,70	4,70
$CH_2=C(CH_3)$ ...	F 104°	$-CH_2-$	127/760	0,943/20	1,4558		–	–
	anhydride $É_{17}$ 97°	nC_4H_9	91/ 12	0,845/18	1,4243	47	5,50	5,46
							11,8	10,8
$(CH_3)_2C=CH$ ...	F 87°	$-CH_2-$	153/760				8,4	8,59
		nC_4H_9	104/ 12	0,845/19	1,4288	48	5,0	5,1
		nC_6C_{13}	114/0,1	–	–	55	5,9	4,04

Les boronates (V) sont hydrolysés à chaud, par H_2SO_4 à 5 %, en acides (IV) (Rdt 95 %); ou par NaOH à 5 %, en boronates sodiques, d'où HCl libère (IV) (Rdt 80 %).

$AgNO_3$ ammoniacal les décompose, lentement à froid, rapidement à chaud, avec libération de l'oléfine correspondante (Rdt 65 %) et formation d'argent métallique (33 %).

H_2O_2, et divers composés peroxydés, provoquent la rupture de la liaison C—B. Il en résulte des aldéhydes ou cétones saturés (VIII) par l'intermédiaire des énols (VII)

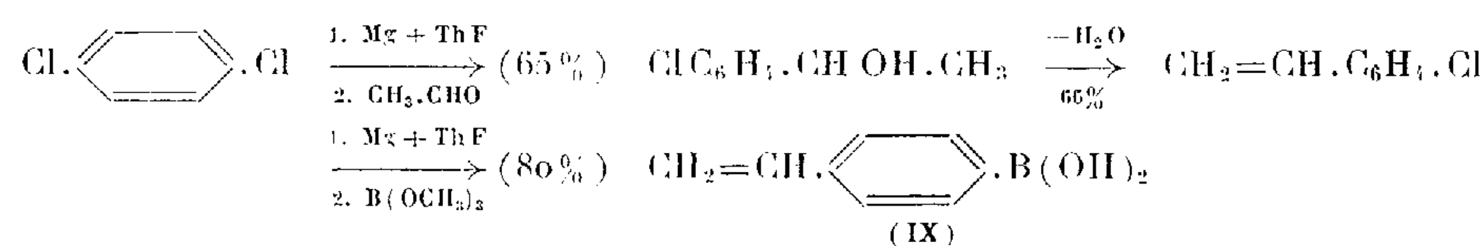


La réaction, effectuée en présence de 2.4-dinitrophénylhydrazine, conduit aux 2.4-dinitrophénylhydrazones et constitue un moyen commode pour identifier et doser les groupements vinyliques liés au bore.

Les composés à groupements $CH_2{=}C—$ (avec CH_3) et surtout $CH_2{=}CH—$ se polymérisent spontanément et rapidement; l'addition de 1-2 % d'eau ou d'un antioxygène retarde cet effet de façon notable.



Ces caractères se retrouvent dans l'acide (IX), récemment décrit ([5]) ainsi que dans ses esters. Il a été préparé par la suite des réactions :



Acide (F 202°C).	$É_{22}$ (°C).	B % calculé.	B % trouvé.
$CH_2{=}CH.C_6H_4B(OC_2H_5)_2$	125	5,3	5,4

([1]) R. L. Letsinger et I. H. Skoog, *J. Org. Chem.*, **18**, 1953, [7], p. 895.
([2]) V. A. Sazonova et N. Ya. Kronrod, *Chem. Abst.*, **51**, 1957, p. 4980.
([3]) Borisov, *Chem. Abst.*, **46**, 1952, p. 2935.
([4]) H. Normant, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1510.
([5]) Joe Cazes, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2019.

MÉTALLOGÉNIE. — *Indices de scheelite sur la bordure occidentale du massif granitique du mont Lozère*. Note de MM. **Yves Collin-Dufresne**, **Michel Fonteilles** et **Hubert Pélissonnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des indices de scheelite ont été repérés dans les schistes cristallins non loin de leur contact avec le granite du mont Lozère de part et d'autre du

col de Montmirat qui relie les vallées du Tarn et du Lot entre Florac et Mende. Les indices reconnus sont disséminés dans une zone de 3 km d'extension Nord-Sud, depuis les anciens travaux miniers de Montmirat au Nord du col, jusqu'au hameau de Lonjagnes au Sud. La prospection n'ayant pas été systématique, il est tout à fait possible qu'il en existe d'autres.

Les schistes cristallins sont représentés dans cette région par des séricito-schistes argentés accompagnés de quartzites noirs et de quelques rares bancs de cipolins.

Dans cette série le métamorphisme de contact du granite du mont Lozère a développé :

— *des schistes à minéraux :*
- — schistes à grandes andalousites,
- — schistes à grenats de grosse taille,
- — schistes à larges biotites, en travers de la schistosité, souvent remplies d'inclusions poecilitiques;

— *des cornéennes :*
- — cornéennes à amphibole,
- — cornéennes alumineuses à andalousite et grenat,
- — tactites à pyroxène, grenat calcique, plagioclase calcique.

La scheelite se trouve exclusivement dans les tactites à pyroxène, grenat calcique, plagioclase calcique.

L'examen pétrographique détaille comme suit les minéraux principaux de ces tactites :

— *Pyroxène*, en prismes courts de taille variable, la platine de Federov le révèle proche de l'*Hedenbergite* (ferrosalite à ferroaugite).

— *Grenat*, à biréfringence non nulle, en porphyroblastes automorphes, englobant tous les autres minéraux. La présence de calcite d'altération et l'indice de réfraction $n = 1{,}8$ permettent d'affirmer qu'il s'agit d'un intermédiaire entre andradite et grossulaire.

— *Plagioclase*, également porphyroblastique, toujours altéré en séricite, très basique : teneur en anorthite supérieure à 50 % et souvent même à 80 %.

Assez fréquemment un *quartz tardif* en grands cristaux imprègne les minéraux précédents.

Dans ces tactites, la scheelite se rencontre disséminée de préférence *dans les parties riches en pyroxène.* Elle est de petite taille (quelques dixièmes de millimètre), automorphe, incolore, transparente. La fluorescence est légèrement jaunâtre à l'ultraviolet. De fait, elle est molybdique.

En association avec la scheelite, on rencontre constamment du sphène, quelquefois de l'apatite, souvent des sulfures métalliques (pyrrhotine, marcasite, melnikovite, pyrite, mispickel, blende et chalcopyrite) en petites mouches atteignant au maximum le millimètre. Ces tactites à scheelite sont peu épaisses : lorsque la série est régulière, on peut estimer qu'il y a

deux ou trois bancs chacun de l'ordre du demi-mètre. Cependant, des redoublements tectoniques peuvent amener des accumulations locales. En effet, la série, caractérisée par un axe de linéation constant en direction N 5 à 10° W et plongement 30 à 50° N, est finement repliée sur elle-même, ce qui peut conduire, soit à des étirements avec disparition de tactites, soit à des redoublements locaux en plis isoclinaux couchés, *semblant continus selon l'axe de linéation*. C'est ainsi qu'on a pu repérer des tactites avec quelques intercalations schisteuses sur 60 m de puissance, mais aussi n'ayant que 30 à 40 m d'extension latérale.

De ce fait, aucune règle simple ne permet de suivre et de prévoir les affleurements de tactites. La prospection n'en est pas facilitée.

Dans le détail la richesse en scheelite n'apparaît pas liée à la proximité des affleurements du granite : ceci n'a rien d'étonnant, car les contacts granite-schistes cristallins se font généralement par failles postérieures à la mise en place du granite. De petites coupoles granitiques adjacentes au batholite principal doivent très vraisemblablement exister à peu de profondeur sous les tactites à scheelite.

En définitive, après les découvertes faites dans les Pyrénées, une nouvelle preuve est apportée de la présence de la scheelite dans la zone du métamorphisme de contact d'un massif granitique hercynien français, lorsque sont répartis sur la bordure les magasins calciques nécessaires. Par ailleurs, il est remarquable de constater que les caractères pétrographiques mis en évidence dans les Pyrénées à l'important gîte de Costabona (Pyrénées-Orientales) [1], [2] se retrouvent dans les Cévennes sur la bordure du granite du mont Lozère : liaison étroite de la scheelite avec une pyroxénite à ferrosalite, dans laquelle se développe souvent une silicification tardive, liaison plus large avec une grenatite qui tend à remplacer la pyroxénite.

(1) J.-P. Destombes, G. Guitard et J. Lougnon, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1380.
(2) G. Guitard, *Revue de l'Industrie minérale*, n° spécial 1 R, 1955, p. 85-94.

(Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.)

MÉTALLOGÉNIE. — *Présence de la scheelite et de la molybdénite dans la zone de contact du massif granitique du Liron-Saint-Guiral (Cévennes Méridionales).* Note de MM. **Jean Lougnon** et **Alain Ziserman**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les indices de scheelite et de molybdénite signalés dans cette Note ont été découverts, en 1957 et 1958, par des géologues du B.R.G.G.M. (R. Gilly, J. Lougnon et J.-P. Prouhet) [1], sur le territoire des communes d'Arrigas et d'Aumessas (Gard). Ils se trouvent au contact immédiat du

granite hercynien du Liron-Saint-Guiral, dans une formation de roches à silicates calciques. Ces roches étaient connues depuis longtemps [*cf.* de Brun ([2]), ([3])], mais la présence du tungstène y était restée ignorée.

Les indices trouvés, échelonnés sur 2,5 km environ, présentent deux modes différents de gisement. Ils sont encaissés, d'une part, *dans des skarns pyroxéniques* et, d'autre part, *dans des lentilles de quartz.* La minéralisation des skarns comprend de la scheelite, du mispickel et des sulfures de fer. Celle des lentilles de quartz comporte, en plus, de la molybdénite et des traces de blende et bismuth natif. Les deux modes de gisement sont étroitement associés dans l'ensemble des affleurements et l'on ne trouve pas de quartz scheelitifères dans les zones dépourvues de pyroxénites. Les relations de terrain montrent clairement que les quartz minéralisés sont postérieurs aux skarns.

Ces derniers font partie d'un ensemble de roches métamorphiques de haut grade, développées dans la partie la plus interne de l'auréole d'exomorphisme du granite. Les roches originelles appartiennent à une formation carbonatée assimilée par les auteurs [et notamment B. Gèze ([3])] à l'assise des « calcaires à *Archæocyathus* » du Géorgien supérieur-Acadien inférieur. Cette formation comprend des calcaires, des dolomies, des calcschistes et des intercalations pélitiques. En conséquence, on trouve divers types de métamorphites étroitement associés.

Les skarns pyroxéniques sont toujours situés au voisinage le plus immédiat de la bordure granitique, parfois même enclavés dans le granite. Ils renferment en abondance un pyroxène vert de la série diopside-hédenbergite (salite) et contiennent, en outre, des plagioclases basiques (andésine à bytownite) et du sphène pléochroïque (très accessoirement de l'apatite). La texture est généralement rubanée (lits surtout pyroxéniques et lits surtout feldspathiques) et, comme particularité, on peut y trouver des petites lentilles et des cristaux isolés d'idocrase et de grossulaire.

Les types associés sont caractérisés par le développement de ces deux derniers minéraux, par celui de lits de marbre et par celui, moins fréquent, de la wollastonite et de la trémolite. Tous ces silicates sont fréquemment rassemblés en lits ou lentilles individualisés, et les skarns correspondants sont souvent nettement rubanés. L'ordre de succession, toujours le même, est le suivant : 1° pyroxène; 2° idocrase ferrifère; 3° grossulaire. La wollastonite, elle, apparaît postérieure au pyroxène et la trémolite au grossulaire (début de rétromorphose).

Les lits magnésiens sont représentés par des agrégats de phlogopite ou par des associations phlogopite-leuchtenbergite quand il y a déficit de potassium. Les lits pélitiques sont caractérisés par la formation de cornéennes micacées, avec ou sans andalousite, et par celle de cornéennes tachetées (nodules de cordiérite). Les calcschistes métamorphiques renferment des

métablastes de hornblende alumineuse, de trémolite-actinote et d'épidote ou clinozoïsite, ainsi que du diopside au contact immédiat du granite. L'ensemble de toutes les paragenèses montre ainsi que le plus haut grade de métamorphisme correspond tantôt au faciès cornéenne à pyroxènes (skarns) et tantôt au faciès amphibolite (calcschistes).

Dans les pyroxénites minéralisées, les relations de la scheelite et de la salite montrent des caractères de réciprocité. Il paraît certain que la scheelite a commencé à se déposer avant la fin de la cristallisation des pyroxènes et avant la formation des autres silicates. Les deux minéraux associés seraient sensiblement contemporains, constitués, dans le plus haut grade, par une venue importante de Si, Fe, W et Ti (sphène abondant).

Ensuite, l'activité chimique de W a pris fin et l'activité de Fe a diminué. Il ne s'est plus formé de scheelite et les silicates ont évolué vers des formes de moins en moins ferrifères : idocrase brune, puis grossulaire. La formation d'idocrase a pu être favorisée par la présence de F et l'activité d'éléments tels que Cl ou SO_3 a permis la cristallisation sporadique de scapolites calciques, à la place des plagioclases.

Ultérieurement, au stade pegmatitique, les skarns et roches associées ont été alcalinisés au voisinage du granite (formation métasomatique d'albite, accessoirement d'orthose) et la scheelite a été partiellement remise en mouvement, recristallisant avec le quartz et les feldspaths. Les apports contenaient également du bore et très localement du lithium : présence de schorlite dans les pegmatites, d'axinite, d'elbaïte et probablement de lépidolite dans les métamorphites.

Enfin, pendant la phase hydrothermale, une formation abondante de quartz prolonge la cristallisation des aplites. Ce quartz était accompagné de Mo, S, As, Bi et Zn et, dans cette phase, se sont formés la molybdénite, la blende et le bismuth natif, puis le mispickel, la pyrite et la pyrrhotite. La scheelite a été redissoute en partie, recristallisant dans le quartz et dans les pyroxénites adjacentes. On explique ainsi l'association générale intime des deux modes de gisement de la scheelite.

Pour compléter la paragenèse, on note diverses gangues hydrothermales : chlorite verte genre pennine, épidote (ou clinozoïsite), calcite et prehnite — ainsi que des minéraux du métamorphisme régressif (séricite dans les feldspaths, saussurite, talc dans la trémolite, etc.).

Les conditions de formation de la scheelite décrites ci-dessus sont à rapprocher de celles signalées par G. Guitard et Laffitte ([5]) pour le gisement du pic de Costabonne (Pyrénées-Orientales) et par F. Permingeat ([6]) pour le gîte d'Azegour (Maroc). *Dans les trois exemples la scheelite est associée au silicate le plus ferrifère* (andradite à Azegour; salite et ferrosalite à Costabonne), *formée dans les mêmes conditions au début du métamorphisme métasomatique.*

La présence de la scheelite et de la molybdénite à Arrigas et Aumessas, rapprochée de la découverte de nouveaux indices autour du même massif et de l'occurrence trouvée par H. Pélissonnier ([7]) dans la bordure du granite du mont Lozère, montre que *la province hercynienne des granites tungstifères calco-alcalins des Pyrénées s'étend dans les Cévennes.*

G. Guitard nous a aidé dans l'étude des lames minces.

([1]) Un rapport détaillé (n° A. 1419) rédigé à ce sujet, fera l'objet d'une Publication B. R. G. G. M. On trouvera également d'autres renseignements dans la thèse de A. Ziserman (en préparation).

([2]) P. DE BRUN, *Excursions géologiques dans le canton d'Alzon*, 1899, p. 86-103.

([3]) P. DE BRUN, *Bulletin Soc. Études Sc. Nat. Nîmes*, 1900, p. 88-137 et 1901, p. 41-98.

([4]) B. GÈZE, *Thèse* in *Mém. Soc. géol., Fr.*, n° 62, 1949.

([5]) G. GUITARD et P. LAFFITTE, à paraître en 1959 dans *Sciences de la Terre*.

([6]) F. PERMINGEAT, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 141 (sous presse).

([7]) *Voir* Y. COLLIN-DUFRESNE, M. FONTEILLES et H. PELISSONNIER, *Comptes rendus*, 248, 1957, p. 830.

(B. R. G. G. M. et Laboratoire de Géologie appliquée.)

ALGOLOGIE. — *L'existence de l'alternance hétéromorphe de générations entre l'*Acrosiphonia spinescens *Kjellm. et le* Codiolum petrocelidis *Kuck.* Note (*) de M. **SIGURDUR JÓNSSON**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il existe une alternance de générations entre ces deux formes d'Algues dissemblables. Le gamétophyte, haploïde, représenté par l'*Acrosiphonia*, et son sporophyte, diploïde, le *Codiolum*, peuvent se développer indépendamment l'un de l'autre.

Une Note précédente ([1]), consacrée à l'étude de la reproduction du *Codiolum petrocelidis* a établi des présomptions en faveur de l'existence d'un cycle de développement caractérisé par l'alternance hétéromorphe de générations entre l'*Acrosiphonia spinescens*, rattaché aux Cladophorales, et le *Codiolum petrocelidis*, rattaché généralement aux Chlorococcales.

Des prélèvements périodiques effectués dans la nature à Bloscon, près de Roscoff, au cours des dix derniers mois, suivis de cultures conditionnées au laboratoire, à Paris, ont permis d'étudier le comportement complet du *Codiolum*. Les spores issues de cette Algue au début de l'été et au cours de celui-ci sont susceptibles de reproduire de nouvelles générations de *Codiolum*. C'est ensuite au début de l'hiver, en mi-décembre, au moment où le *Petrocelis*, l'Algue hôte, produit ses tétraspores, qu'on peut constater chez le *Codiolum* la formation de spores qui, en se développant, engendrent l'*Acrosiphonia spinescens*. Ce développement est le plus souvent

marqué par la formation, à partir de la spore génératrice initiale, d'un filament rampant cloisonné et ramifié, adhérant fermement au substratum par une substance mucilagineuse. Ce protonéma donne ensuite naissance aux filaments dressés, plus larges et dépourvus de substance mucilagineuse, et qui ne tardent pas à se ramifier et à former des rhizoïdes descendants, caractéristiques de l'*Acrosiphonia*. L'édification morphologique de cet appareil végétatif correspond donc parfaitement, selon la définition donnée par M. Chadefaud ([2]), au *protothalle*. La présence de mucilage, sécrété par le filament prostré, souligne une différenciation physiologique entre les deux parties et exprime l'existence réelle du protothalle. Il n'est toutefois pas rare de noter l'absence de la formation de protonéma. La spore génératrice engendre alors seulement quelques cellules massives à partir desquelles s'érige l'appareil dressé. Ce mode de développement s'oppose fondamentalement à celui du zygote de l'*Acrosiphonia* qui, tout en grossissant et prenant l'aspect codioloïde, demeure toujours réduit à sa cellule unique et uninucléée.

Ceci permet donc de conclure définitivement à l'alternance de générations entre l'*Acrosiphonia*, un gamétophyte, et le *Codiolum*, son sporophyte, morphologiquement fort dissemblables. En plus, il a été démontré antérieurement, d'une part que les gamètes peuvent se développer parthénogénétiquement en reproduisant de nouvelles générations gamétophytiques, et d'autre part, que des spores, de leur côté, peuvent redonner de nouvelles générations sporophytiques ([1]), ([3]). Il en résulte que les deux tronçons du cycle sont susceptibles de se reproduire indépendamment l'un de l'autre.

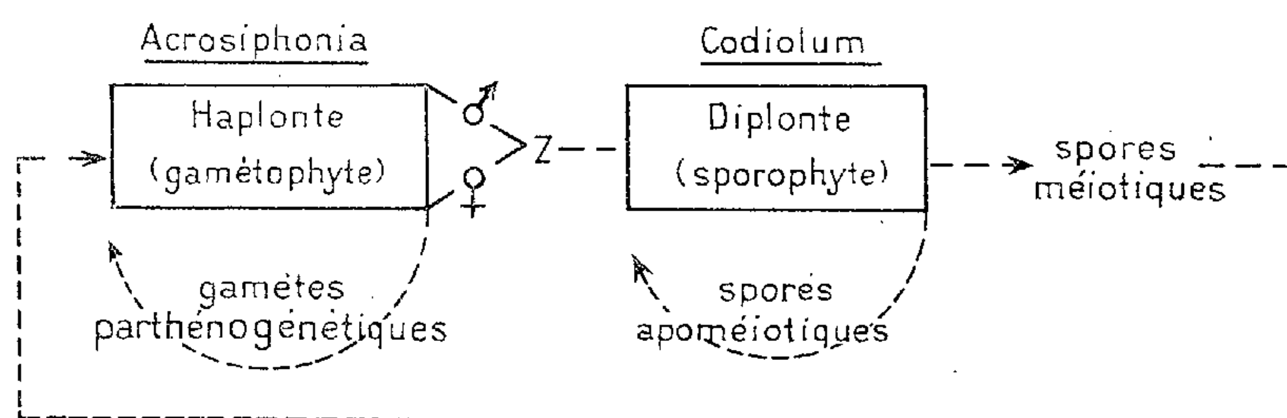
Par son hétéromorphisme poussé, ce cycle de développement diffère, par conséquent, de tous les cycles connus jusqu'à maintenant chez les vrais *Cladophora*, cycles caractérisés par l'alternance rigoureusement isomorphe de générations.

Outre l'alternance morphologique de générations, des études caryologiques préliminaires ont permis de localiser la méiose. Celle-ci ne se produit pas lors de la gamétogénèse dans le gamétocyste chez l'*Acrosiphonia*, qui est donc haploïde, ce qui correspond bien à la possibilité de développement parthénogénétique de ce tronçon du cycle. La méiose se déroule donc, sans doute, chez le *Codiolum*, au moment de la formation des spores haploïdes, se développant en gamétophytes. Mais ceci implique aussi nécessairement que les spores directes de « *Codiolum* », c'est-à-dire redonnant le « *Codiolum* », soient nées par apoméiose.

Ces résultats peuvent se résumer par le schéma ci-après.

Ce cycle de développement est à rapprocher des résultats obtenus par K. Ch. Fan ([4]) sur le *Codiolum* de Californie, qui est le sporophyte de *Spongomorpha coalita* (Rupr.) Collins, et de ceux obtenus par M[lle] I. Jorde ([5]) dans le fjord d'Oslo sur l'*Urospora mirabilis* Aresch. dont les zygotes pré-

sentent un développement codioloïde et sont identifiés au *Codiolum gregarium* A. Br. Les zoospores de ce dernier produisent des filaments rampants et des filaments dressés simples, analogues au protothalle de l'*Acrosiphonia*. L'*Urospora* ainsi constitué peut se reproduire à plusieurs reprises par des zoospores quadriflagellées avant de former des gamètes. Ceux-ci prennent naissance dans des filaments différents, les uns mâles, les autres femelles. Or il a été noté par I. Jorde que les gamètes, qui ne copulent pas, sont capables de se développer comme ceux de l'*Acrosiphonia* par voie parthénogénétique.



Il est intéressant d'ajouter enfin que des spectres de diffractions de rayons X, que nous avons entrepris avec J.-J. Trillat et C. Legrand sur ces deux espèces, *Acrosiphonia spinescens* et *Urospora mirabilis* montrent une remarquable identité du degré d'organisation de leur cellulose, qui n'est pas une cellulose native qu'on observe par ces mêmes méthodes chez toutes les vraies Cladophorales.

L'ensemble de ces concordances permet d'établir des affinités réelles entre ces deux espèces, qui ne représentent sans doute que des formes convergentes avec les Cladophorales.

(*) Séance du 2 février 1959.
(1) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 325.
(2) M. Chadefaud, *Annales de l'Université de Paris*, 27e année, n° 1, 1957, p. 5-22.
(3) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1251.
(4) K. Ch. Fan, *Phycol. News Bull.*, 10, 32, 1957, p. 75.
(5) I. Jorde, *Nyt. Mag. Naturvidensk.*, 73, 1933, p. 1-10.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Variations morphologiques induites expérimentalement dans la fleur de* Digitalis purpurea *L. sous l'influence de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique*. Note de Mlles **Monique Astie** et **Germaine Debraux**, présentée par M. Raoul Combes.

L'induction expérimentale, chez une espèce végétale, de modifications dans l'organisation florale représentant des phénocopies de caractères

existant normalement chez une espèce différente a été signalée à plusieurs reprises ([1]), ([2]), ([3]). Le recensement des potentialités morphogènes latentes chez les Angiospermes que nous poursuivons systématiquement nous a amenées à étudier un groupe de familles dans lesquelles s'observent des termes de transition entre l'actinomorphie et la zygomorphie. Cette Note est uniquement consacrée aux anomalies que nous avons induites dans la fleur de *Digitalis purpurea* L. par des pulvérisations répétées d'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique effectuées sur des plants à des stades connus de leur développement.

La fleur de *Digitalis purpurea* L. est hermaphrodite et zygomorphe. Le réceptacle floral porte extérieurement un calice de 5 sépales libres entre eux et dont la préfloraison est quinconciale. La corolle tubuleuse, bilabiée, est formée de 5 pétales soudés entre eux; la préfloraison est quinconciale ascendante; la lèvre supérieure présente un lobe unique et les 2 pétales qui la composent sont uniformément colorés en rose vif; la lèvre inférieure est trilobée et les 3 pétales qui la constituent, rose vif aussi, portent des poils et sont marqués de taches pourpres entourées d'une auréole blanche. L'androcée comprend 4 étamines à anthères confluentes au sommet, à filets inégaux adnés par leur base au tube de la corolle; les 2 étamines postérieures ont leur filet plus court que les deux autres. Le gynécée est formé de 2 carpelles antéro-postérieurs, cohérents en un ovaire biloculaire renfermant de nombreux ovules anatropes insérés sur les placentas qui font saillie dans chaque loge (*fig.* 1).

Les anomalies sont très variées; dans cette Note, nous nous bornerons à décrire les plus caractéristiques.

Anomalies du calice. — Elles sont de trois types :

1° La préfloraison devient valvaire (*fig.* 5, 6, 9) comme chez *Calceolaria*, *Mimulus*, *Lathræa*, etc., ou tordue (fig. 4);

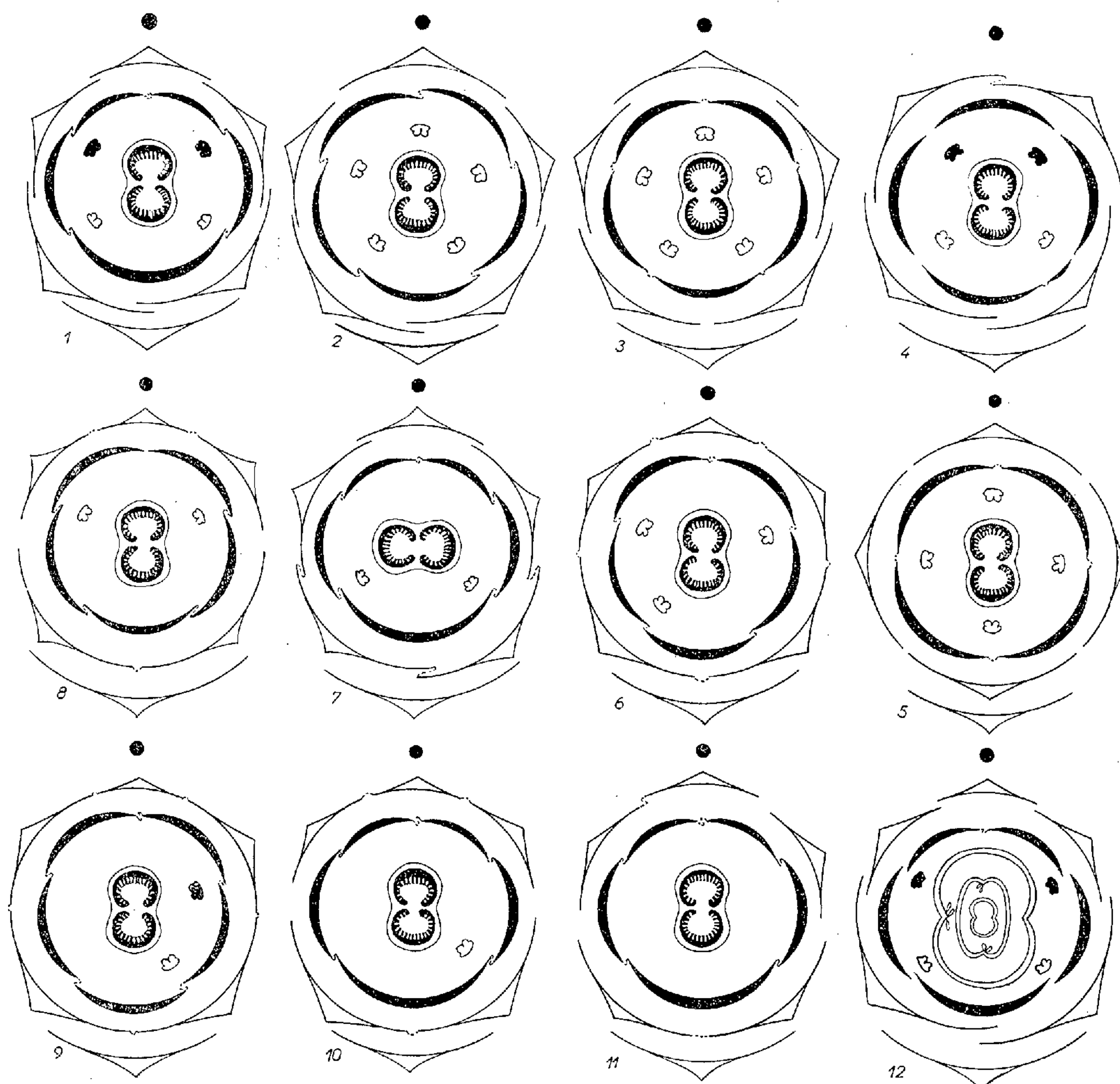
2° Les sépales se soudent plus ou moins complètement entre eux (*fig.* 6, 7, 8, 9, 10, 11);

3° Le sépale postérieur avorte et le calice devient alors tétramère comme celui de *Veronica* ou de *Lathræa* (*fig.* 4).

Anomalies de la corolle. — Comme celle du calice, la préfloraison de la corolle se modifie; elle devient quinconciale descendante (*fig.* 6, 9) ou bien encore cochléaire (*fig.* 8) et caractérise alors la tribu des Antirrhinées. On observe souvent la dialyse plus ou moins complète de la corolle (*fig.* 4, 12). Le fait le plus intéressant est la réalisation d'un type de fleur à corolle parfaitement actinomorphe (corolle pélorièe) dont les 5 pétales sont tous pourvus des poils et des taches pourpres caractéristiques (*fig.* 2, 3). Ajoutons que nous avons obtenu un type de fleur parfaitement tétramère (*fig.* 5).

Anomalies de l'androcée. — Nous signalerons uniquement les variations

portant sur le nombre des étamines et la longueur de leur filet. Dans les fleurs à corolle actinomorphe, il existe généralement 5 étamines dont les



Variations morphologiques de la fleur de *Digitalis purpurea* L.

1. Diagramme de la fleur normale. 2. Type *Atropa*; corolle actinomorphe à préfloraison tordue, androcée régulier. 3. Corolle à préfloraison valvaire. 4. Calice tétramère, un pétale avorte, l'androcée est normal. 5. Fleur actinomorphe tétramère. 6. Corolle à préfloraison quinconciale descendante, trois étamines à filets égaux. 7. Androcée réduit à deux étamines antérieures, carpelles latéraux. 8. Corolle à préfloraison cochléaire (type *Antirrhinum*); androcée réduit à deux étamines postérieures (type *Veronica* et *Gratiola*). 9. Corolle à préfloraison quinconciale descendante, androcée réduit à deux étamines latérales à filets inégaux. 10. Androcée réduit à une seule étamine antérieure. 11. Fleur unisexuée femelle. 12. Fleur à périanthe et androcée normaux, à gynécée pléiocarpique.

filets de taille égale peuvent être entièrement libres ou bien adnés, par leur base, et sur une longueur variable, au tube de la corolle (*fig.* 2). Nous avons observé la réduction progressive de l'androcée, le terme ultime réalisant une fleur unisexuée femelle.

Divers types d'androcée :

5 étamines à filets de taille égale (*fig.* 2, 3) : type *Atropa*;

4 étamines à filets de taille inégale (*fig.* 4) : type *Digitalis*;

3 étamines à filets de taille égale (*fig.* 6);

2 étamines postérieures (*fig.* 8) : type *Veronica, Gratiola*;

2 étamines antérieures (*fig.* 7);

2 étamines latérales à filets de taille inégale (*fig.* 9);

1 seule étamine antérieure (*fig.* 10);

absence totale d'étamines : fleur unisexuée femelle (*fig.* 11).

Anomalies du gynécée. — Elles sont moins fréquentes que celles des verticilles précédents; quelques fleurs possèdent 3 carpelles. Le résultat le plus digne d'intérêt est la réalisation de fleurs à périanthe et androcée normaux dont le gynécée, d'apparence normale, est formé d'un emboîtement de carpelles surnuméraires disposés de façon telle que les plans de suture sont régulièrement perpendiculaires les uns par rapport aux autres (*fig.* 12). Nous reviendrons sur ce cas particulier de pléiocarpie dans une communication ultérieure. Enfin, dans certaines fleurs, les carpelles ne sont plus antéropostérieurs, mais latéraux (*fig.* 7).

Cette étude montre la possibilité d'induire expérimentalement, chez une espèce donnée et dans des conditions extrêmement précises, diverses anomalies de l'organisation florale représentant des phénocopies de caractères spécifiques appartenant à une autre espèce ou à un autre genre. Nous avons obtenu les calices à préfloraison valvaire de *Calceolaria, Mimulus, Lathræa*, ou tordue de *Datura*, le calice tétramère de *Veronica* et de *Lathræa*; nous avons observé la corolle à préfloraison cochléaire des Antirrhinées; nous avons réalisé une fleur péloriée de *Digitalis* dont la corolle rappelle celle d'une Solanacée. Enfin, ajoutons que des modifications du nombre des étamines réalisent, chez *Digitalis*, les androcées caractéristiques d'*Atropa* ou de *Veronica* et *Gratiola*. Les recherches que nous poursuivons systématiquement devraient nous permettre de découvrir les lois qui président à l'édification de toutes ces formes tératologiques et d'en déduire les lois générales de l'organisation.

(1) *C. R. Trav. Lab. Biol. vég. Fac. Sc. Poitiers*, 7, 1954, 7 pages, 3 planches hors texte.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 236.

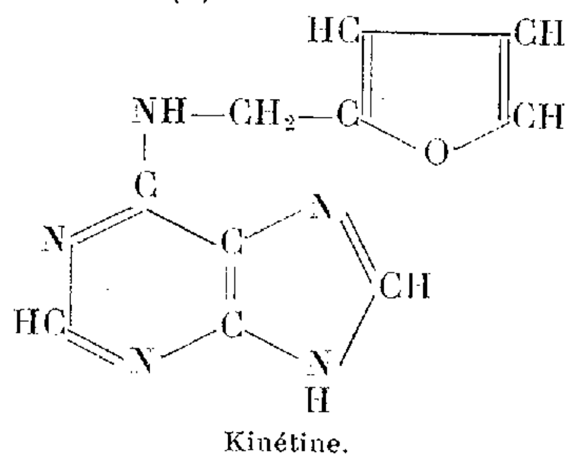
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 936.

(*Laboratoire de Morphologie et de Tératologie expérimentales, 16, quai Moncousu, Nantes.*)

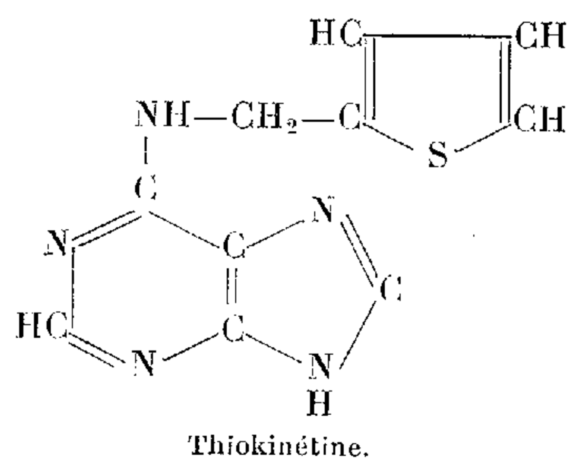
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la kinétine et de la thiokinétine sur la croissance de la Lentille d'eau* (Lemna minor *L.*.) Note (*) de M. **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

La kinétine est capable de stimuler fortement la croissance et d'interrompre la dormance chez la Lentille d'eau dans des conditions dans lesquelles une auxine, l'acide α-naphtalène acétique, n'agit pas. La thiokinétine exerce une action semblable à celle de la kinétine et d'égale intensité.

Depuis la découverte, en 1955, d'un nouveau facteur de croissance chez certains tissus végétaux, l'α-méthylfuryladénine, dénommée kinétine [1], divers auteurs se sont efforcés de mettre en évidence des propriétés mito-excitatrices de ce composé sur du matériel biologique varié, tant animal que végétal; il apparaît dès maintenant que si, dans certains cas, la kinétine se montre capable de provoquer et de stimuler la division cellulaire, ces propriétés sont loin de se manifester d'une manière constante, ce qui indique qu'il ne s'agirait là que d'un des facteurs naturels intervenant dans le déclenchement de la mitose. Il est donc indispensable, pour pouvoir poursuivre plus avant cette étude, de déterminer sur quel matériel la kinétine exerce une influence nettement favorisante. D'autre part, certains chercheurs ont déjà abordé l'étude des relations entre la constitution chimique et l'activité de la kinétine en préparant divers dérivés. Parmi ceux-ci, la thiokinétine (α-méthylthiénwritten yladénine) a fait l'objet de recherches préliminaires [2]; nous avons étudié son activité comparativement à celle de la kinétine [3].



Kinétine.



Thiokinétine.

Au cours de recherches effectuées sur diverses espèces d'Angiospermes et dont nous rapporterons les résultats ailleurs, nous avons mis en évidence un effet stimulant très net de la kinétine et de la thiokinétine sur le déclenchement de la mitose et sur la croissance de la Lentille d'eau (*Lemna minor* L.). L'intérêt de l'utilisation des *Lemna* pour l'étude des facteurs de croissance a déjà été souligné par divers auteurs [4], [5]. Nous avons suivi les conditions expérimentales de Nickell, mais en utilisant simplement comme milieu nutritif le liquide de Knop dilué au demi. Nos expé-

riences ont été effectuées sur le *Lemna minor* L. et nous avons choisi comme point de départ des individus constitués de deux frondes d'égales dimensions (la séparation naturelle des frondes se fait en effet assez tardivement et leur séparation artificielle risque de causer des traumatismes qui fausseraient les résultats); chaque lot expérimental comprend dix individus qui doivent être naturellement choisis aussi semblables que possible en tous points. Tous les lots sont placés en ligne devant une fenêtre, de manière à recevoir la lumière du jour dans les mêmes conditions; les expériences sont conduites à la température du laboratoire, maintenue entre 18 et 22° C. Des expériences ont été effectuées comparativement avec une auxine, l'acide α-naphtalène acétique. Le tableau suivant rassemble les résultats que nous avons obtenus.

	Délai d'apparition de la première fronde supplémentaire (jours).	Nombre de frondes après		
		7 jours.	14 jours.	21 jours.
Témoin	6	24	31	32
Kinétine 10^{-8} M	2	34	46	60
Thiokinétine 10^{-8} M	2	31	46	59
Kinétine 10^{-10} M	6	21	33	36
Thiokinétine 10^{-10} M	2	25	33	34
Kinétine 10^{-12} M	3	24	34	36
Thiokinétine 10^{-12} M	2	25	33	34
Acide naphtalène acétique 10^{-8} M	Décoloration générale en 3 jours et mort			
» » » 10^{-10} M	6	23	30	31
» » » 10^{-12} M	7	23	33	34
» » » 10^{-14} M	6	24	31	32

Ces résultats montrent que la kinétine et la thiokinétine exercent une action stimulante nette à la concentration de 10^{-8} M. La comparaison de ces deux lots avec le lot témoin a été poursuivie pendant un mois supplémentaire. A ce moment (soit après 53 jours de traitement), on compte 47 frondes dans le lot témoin, 121 dans le lot traité par la kinétine et 105 dans le lot traité par la thiokinétine. Les poids de matière sèche correspondants (déterminés après séjour à l'étuve à 100° C) sont de 4,5, 7 et 6,5 mg.

Nous nous sommes demandé, d'autre part, si la kinétine et la thiokinétine, qui stimulent l'activité mitotique des frondes de *Lemna*, peuvent également provoquer la mitose dans des conditions où elle ne se produit pas normalement, c'est-à-dire interrompre la dormance hivernale. Nous avons effectué quelques expériences dans lesquelles des lots de 5 petites frondes dormantes de formation récente (expériences commencées à la fin d'octobre) et se tenant au fond du liquide étaient placées dans les mêmes

conditions que précédemment. Le nombre de frondes montées à la surface et ayant commencé à proliférer au bout de trois semaines est indiqué ci-dessous :

Témoin.	Kinétine.			Thiokinétine.			Acide naphtalène acétique.		
	10^{-8} M.	10^{-10} M.	10^{-12} M.	10^{-8} M.	10^{-10} M.	10^{-12} M.	10^{-10} M.	10^{-12} M.	10^{-14} M.
0	4	1	3	5	2	1	1	1	2

Dans une autre série d'expériences comprenant des lots de 12 frondes et entreprise à la fin de novembre, on observait, que, après un mois, 3 frondes étaient montées à la surface et avaient commencé à proliférer sous l'influence de la kinétine à 10^{-8} M et 3 également sous l'influence de la thiokinétine à 10^{-8} M. Aucune interruption de dormance n'était, par contre, observée chez les témoins ni dans les lots traités par des concentrations plus faibles ou par l'acide α-naphtalène acétique. L'interruption de la dormance des frondes de *Lemna* est évidemment conditionnée par divers facteurs que méritent une étude approfondie, mais ces expériences indiquent néanmoins que la kinétine et la thiokinétine sont capables, dans certaines conditions, d'interrompre cette dormance et d'amener la reprise de l'activité mitotique. Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus sur l'*Hydrocharis* (6).

Dans toutes les expériences qui viennent d'être rapportées, on constait que l'action de la thiokinétine est qualitativement et quantitativement identique à celle de la kinétine.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) C. Miller, F. Skoog, M. von Saltza et F. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1392. *Cf.* également : *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2662.

(2) J. Supniewski, J. Krupenska, H. Supniewska et B. Waclaw, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, Cl. VI, 5, 1957, p. 19.

(3) Ces composés, synthétisés au Laboratoire de Pharmacologie de l'Académie des Sciences de Pologne, nous ont été fournis par le Professeur Supniewski.

(4) P. Gorham, *Amer. J. Bot.*, 28, 1941, p. 98.

(5) L. Nickell et A. Finlay, *J. Agric. and Food Chem.*, 2, 1954, p. 178.

(6) L. Kurz et J. Kummerow, *Naturwiss.*, 1957, p. 121.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Présence d'anétholes dans les essences de fenouil de Yougoslavie.* Note (*) de MM. **Yves-René Naves** et **Jovan Tucakov**, présentée par M. René Fabre.

Dix-huit lots d'essences de fenouil amer ou doux distillées de 1953 à 1956 en Yougoslavie ont été étudiés en vue de connaître les teneurs en anétholes *trans* et *cis*, ainsi que celles en estragole et fenchone. Aucune de ces essences ne renfermait de proportion notable d'anéthole *cis*, plus toxique que son stéréoisomère.

L'un de nous, après avoir, avec le concours de P. Ardizio et de C. Favre, isolé et décrit l'anéthole cis [1], a recherché la présence de cette substance dans diverses huiles essentielles d'anis, de badiane, de fenouil [2], après que F. Caujolle et Mlle D. Meynier eurent établi que des deux stéréoisomères, le premier est le plus toxique pour le Rat et la Souris [3]. Aucune des essences d'anis et de badiane d'origine véridique qui ont été étudiées ne renfermait d'anéthole cis non plus que quelques essences de fenouil doux ou amer de France, de Macédoine ou de République Argentine.

Nous venons d'examiner un certain nombre de lots d'essences de fenouil produites en 1953, en 1955 et en 1956 en Yougoslavie.

L'essence de fenouil amer est distillée dans ce pays à partir de deux variétés (Mezdra et Simplex) du *Fœniculum vulgare* (Miller) Thellung. La variété Mezdra, sélectionnée par l'Institut de recherches des Plantes Médicinales de Belgrade, donne un très bon rendement à l'hectare; elle est particulièrement estimée. La variété Simplex est cultivée traditionnellement en terre brune (Tschernoseme), sans engrais, au Nord de Belgrade, dans le Bassin Panonique; les essences étudiées ici provenaient de Pančevo.

L'essence de fenouil doux (d'autres lots seront examinés dans un proche avenir) a été obtenue du *Fœniculum dulce* (Miller) Thellung var. *Macedonicum* qu'on cultive en Yougoslavie méridionale pour l'huile essentielle et pour la boisson alcoolique dite « anassonlya » ou « mastika », laquelle est particulièrement appréciée de la population musulmane.

Nous avons appliqué à l'analyse de ces essences les techniques mentionnées dans une Note présentée l'an dernier [1]. Toutefois, étant donné que les essences de fenouil amer renferment, outre l'anéthole et l'estragole et, en proportions importantes, d'autres constituants dont quelques-uns seulement nous sont connus, nous avons exprimé les teneurs en anéthole et en estragole d'après les chromatogrammes en phase gazeuse en proportions pondérales et non en proportions moléculaires, en nous basant sur l'évaluation du méthoxyle selon Zeisel. L'erreur commise en procédant ainsi doit être minime, les échantillons d'essence ayant été conservés dans les meilleures conditions pour éviter l'altération de l'anéthole, et l'aldéhyde et l'acide anisique n'étant habituellement présents qu'en très faibles proportions dans ces sortes d'essences. Dans un premier calcul, nous avons donc évalué les anétholes et l'estragole en considérant seulement leurs pics d'élution et d'après la teneur en $C_{10}H_{12}O$ déduite de l'analyse selon Zeisel. Dans un second calcul, nous avons considéré les pics de la fenchone et de l'estragole et déduit la teneur en fenchone de celle en estragole.

Nous n'avons pu utiliser dans toutes nos analyses l'absorbant C pour chromatographie mis à contribution dans le travail déjà évoqué [1]. Nous avons en effet constaté, par l'absence d'absorption dans l'infrarouge pour 731 cm^{-1}, qu'aucune essence ne renfermait de cis-anéthole en propor-

tion notable, tandis que les chromatogrammes de la plupart d'entre elles décrivaient un constituant dont le temps de rétention est celui de cette substance. Le spectre infrarouge de ce constituant recueilli à l'élution établissant sa nature alcoolique, nous avons remplacé l'absorbant C, toutes autres conditions des mesures étant conservées, par le Reoplex 100 (Geigy Ltd, Angleterre) monté sur deux parties de Celite préparée. Le constituant en cause a été ainsi « retardé » et s'est trouvé élué bien après l'anéthole trans; nous avons alors constaté qu'aucune essence ne renfermait plus de 0,6 % d'anéthole cis.

Les pourcentages mesurés ont été les suivants :

Essence de	Trans-anéthole.	Cis-anéthole.	Estragole.	Fenchone.
Fenouil doux, 1953......	84,8 %	0,3 %	10,7 %	0,7 %
Fenouil amer, Mezdra (12 échantillons)......	53,1 à 66,4	0,1 à 0,4	3,3 à 8,5	9,2 à 17,5
Fenouil amer, Mezdra (un échantillon, 1955)..	50,5	0,1 au plus	20,6	22,4
Fenouil amer, Simplex, 1953	58,5	0,1 au plus	6,9	17,0
	63,8	0,3	4,3	12,1
	61,4	0,2	6,1	14,6
	53,1	0,6	16,3	19,6

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) Y. R. Naves, P. Ardizio et C. Favre, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 566.

(2) Y. R. Naves, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1734.

(3) F. Caujolle et D. Meynier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1465.

ENTOMOLOGIE. — *Sur le processus d'élimination des* Diadromus varicolor *WSM, (Ins. Hyménoptère) en surnombre dans les chrysalides d'*Acrolepia assectella *Zell. (Ins. Lépidoptère)*. Note (*) de M. **Vincent Labeyrie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Bien que jusqu'à 14 œufs de *Diadromus varicolor* WSM puissent être pondus dans une chrysalide d'*Acrolepia assectella* Zell., il n'y a toujours qu'une seule larve du parasite qui évolue.

L'incubation de la plupart des œufs s'effectue normalement et, souvent, tous les œufs pondus dans un même hôte éclosent; ainsi sur un total de 13 851 œufs contenus dans 4 243 chrysalides, 11 424 œufs ont éclos. L'élimination des parasites en surnombre a donc essentiellement lieu à un stade post-embryonnaire. Toutes les éclosions pour un même hôte se produisent à 24° C, dans la même journée, 36 h après le début de la ponte. Lorsque plusieurs œufs coexistent dans un même hôte, les trous de ponte

sont, dans plus de la moitié des cas, situés aux extrémités opposées de la chrysalide.

La distance séparant les larves nouveau-nées se trouve donc, en général, égale à dix fois leur longueur; pourtant, 24 h après les premières éclosions, il ne reste plus q'uune larve placée en un point variable de la chrysalide. On n'observe pas d'enkystements, pourtant ceux-ci s'observaient autour des larves de *Microgaster globatus* Nees en surnombre dans les chenilles d'*A. assectella* (1). L'élimination a lieu par des combats (2) au cours desquels les larves utilisent leurs puissantes mandibules acérées, susceptibles de s'écarter suivant un angle de 120°. Dès qu'une larve est atteinte, elle est déchiquetée par le vainqueur qui vide sa victime de son contenu, ne laissant que subsister la peau. Les œufs ne sont jamais attaqués. La position variable de la larve victorieuse laisse supposer qu'aucune zone privilégiée de l'hôte n'a provoqué le déplacement et, par suite, favorisé la rencontre des parasites. La présence autour des larves de tissus histolysés, directement consommables, dès leur éclosion exclut des déplacements liés à la recherche de nourriture. Enfin, la précocité des contacts entre ces larves parfois très éloignées ne permet pas d'envisager qu'ils soient dus aux hasards des rencontres. Ils ne peuvent s'expliquer que par une attraction mutuelle des larves dès leur naissance.

Face à cette élimination active de 75 % des parasites en surnombre, l'examen des 2 427 œufs non éclos peut nous indiquer si la survie d'une seule larve par chrysalide est exclusivement due au cannibalisme. Peu après la ponte, ces œufs avaient perdu leur coloration blanc laiteux uniforme et présentaient des excroissances noirâtres extérieures en un point quelconque du chorion. Plusieurs œufs étaient parfois attachés par ces formations. Lorsque la dilacération de la chrysalide était plus tardive, certains présentaient un brunissement localisé du contenu, accompagné d'une prolifération des excroissances, tandis que d'autres n'offraient qu'une modification généralisée de la coloration, sans développement de formations mélanisées.

Bien que le caractère de ces altérations corresponde aux descriptions classiques des phagocytes sur les œufs de parasites, l'absence d'éclosion de ces œufs peut être due à un début de résorption ovarienne ou à des accidents de ponte, selon Edwards (3). Par ailleurs, la présence de formations anormales est fréquente chez les Insectes contaminés par des éléments pathogènes, or *A. assectella* est souvent attaqué par des microorganismes (*Rickettsia* et *Nosema*) ou des virus.

Dans le cas d'accident de ponte ou de résorption ovarienne, le pourcentage d'œufs altérés doit être constant et par suite indépendant du nombre d'œufs par hôte.

Par contre si ces altérations sont dues à des agents pathogènes conta-

minant l'hôte, le nombre de chrysalides contenant des œufs non éclos sera constant et indépendant lui aussi, du nombre d'œufs par hôte.

Œufs par chrysalide.	Chrysalides examinées.	Œufs observés.	Chrysalides contenant des œufs tachés.	Œufs tachés.	Pourcentage chrysalides avec œufs tachés (%).	Pourcentage d'œufs tachés (%).	Taux d'œufs tachés par chrysalides en contenant
1..........	1331	1331	59	59	4	4	1
2..........	1118	2236	134	142	12	6	1,06
3..........	869	2607	189	231	22	9	1,22
4..........	707	2828	241	300	34	11	1,24
5..........	528	2740	246	369	47	13	1,5
6..........	374	2244	229	351	61	16	1,53
7..........	253	1831	163	289	64	16	1,77
8..........	157	1256	119	259	76	21	2,18
9..........	104	936	76	171	73	18	2,25
10..........	71	710	55	123	78	17	2,24
11..........	38	418	33	102	87	25	3,09
12..........	24	288	22	82	92	28	3,73

Enfin, dans le cas d'un processus lié à une interaction entre les œufs, il ne doit pas y avoir d'œufs isolés altérés. L'examen de leur répartition en fonction de leur nombre par chrysalide peut donc permettre de préciser l'origine des altérations.

Le tableau ci-dessus montre que non seulement des œufs isolés sont altérés, mais que, ni le pourcentage d'œufs atteints, ni celui des chrysalides contenant de tels œufs ne sont constants. Il s'agit donc bien d'une action phagocytaire limitée de l'hôte, liée au nombre d'œufs. Une idée approximative de la relation entre le nombre d'œufs par hôte ayant une réaction phagocytaire (x) et le nombre d'œufs atteints (y) est donnée par la relation : $y = 1 + 0,016\,x^2$.

Cette action est d'autant plus généralisée que le nombre d'œufs par hôte est élevé. L'équation exprimant d'une façon assez approchée la relation entre le nombre d'œufs par hôte (x) et le nombre d'hôtes présentant une réaction phagocytaire (y) est : $y = 8\,x$.

Cette augmentation du pouvoir phagocytaire avec le nombre de parasites, montre qu'il n'y a pas, comme chez *Epistrophe balteata* et *Syrphus ribesii*, une action inhibitrice du parasite sur l'action des lymphocytes de l'hôte [Schneider ([4])]. On peut supposer que l'augmentation du pouvoir phagocytaire est liée à une sensibilisation des lymphocytes par l'introduction avec les œufs d'un produit de la glande alcaline du parasite.

La réaction phagocytaire des chrysalides est très atténuée par rappòrt à celle observée chez les chenilles du même hôte qui éliminent toutes les larves en surnombre de *M. globatus*. Salt ([5]) a observé chez *Diataraxia oleracea* une diminution similaire du pouvoir phagocytaire au cours de la

vie, mais le processus de mobilisation des lymphocytes y est beaucoup plus précoce, lié au nombre de parasites et non à l'éclosion des œufs.

Ceci montre la multiplicité des processus d'élimination de parasites en surnombre, et la possibilité d'existence d'une réaction interspécifique suivie d'une compétition intraspécifique.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) V. Labeyrie, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2179 et 3116.

(2) D. C. Lloyd, *Proc. Roy. Soc. London*, B, **128**, n° 853, 1940, p. 451-484.

(3) R. C. Edwards, *Quart. J. Micros. Sc.*, **95**, 1954, pt. 4, p. 459-468.

(4) F. von Schneider, *Viertelfahrsschr. Naturf. Ges.*, **95**, 1950, p. 22-44.

(5) G. Salt, *Proc. Roy. Soc. London*, B, **147**, 1957, p. 167-184.

(Institut National de la Recherche Agronomique : Station de Zoologie Agricole d'Antibes et Laboratoire d'Éthologie de Bures-sur-Yvette.)

CYTOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la formation de l'émail dentaire chez la Souris.* Note (*) de M. **Louis Joyon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La face dentaire des adamantoblastes est marquée par une bordure de cils. D'autre part, les cellules de la pulpe de l'organe adamantin jouent un rôle sécrétoire évident.

En 1924, dans son travail sur l'histogénèse de l'émail dentaire, A. Prenant (1) notait l'existence de cils sur la face dentaire de l'organe adamantin. Il décrit les adamantoblastes, qui constituent cette zone, comme de hautes cellules prismatiques à noyau basal et possédant deux groupes de chondriosomes et grains de sécrétion, l'un supra-nucléaire, l'autre infra-nucléaire. Ils renferment des enclaves variées à caractère sécrétoire et sont munis d'une bordure ciliée. Pour A. Prenant, ces cils se retrouvent à l'intérieur même de l'émail. Le « prolongement de Tomes » que décrivent les auteurs, à l'extrémité dentaire de ces cellules, serait un artefact « produit par la contraction de la bordure ciliée de chaque adamantoblaste et par la rupture de sa continuité avec le reste de la garniture ciliée des adamantoblastes ainsi qu'avec l'émail lui-même ». Cette formation semble donc jouer un rôle important au cours de l'adamantogénèse.

De nombreux auteurs ont décrit une striation de la base du « prolongement de Tomes »; mais leurs interprétations, quand elles existent, sont très variées : plateau strié, chondriosomes, cytodesmes, prolongements exoplasmiques, fibrilles organiques, baguettes indépendantes de la cellule, etc. Aucun d'entre eux n'a confirmé les observations de A. Prenant. Quelques travaux récents leur accordent la valeur d'hypothèse ou les omettent. Généralement même on admet l'existence d'une basale plus ou moins complète du côté sécrétoire des adamantoblastes,

c'est-à-dire qu'on refuse une continuité cytologique régulière entre l'adamantoblaste et le « prolongement de Tomes ».

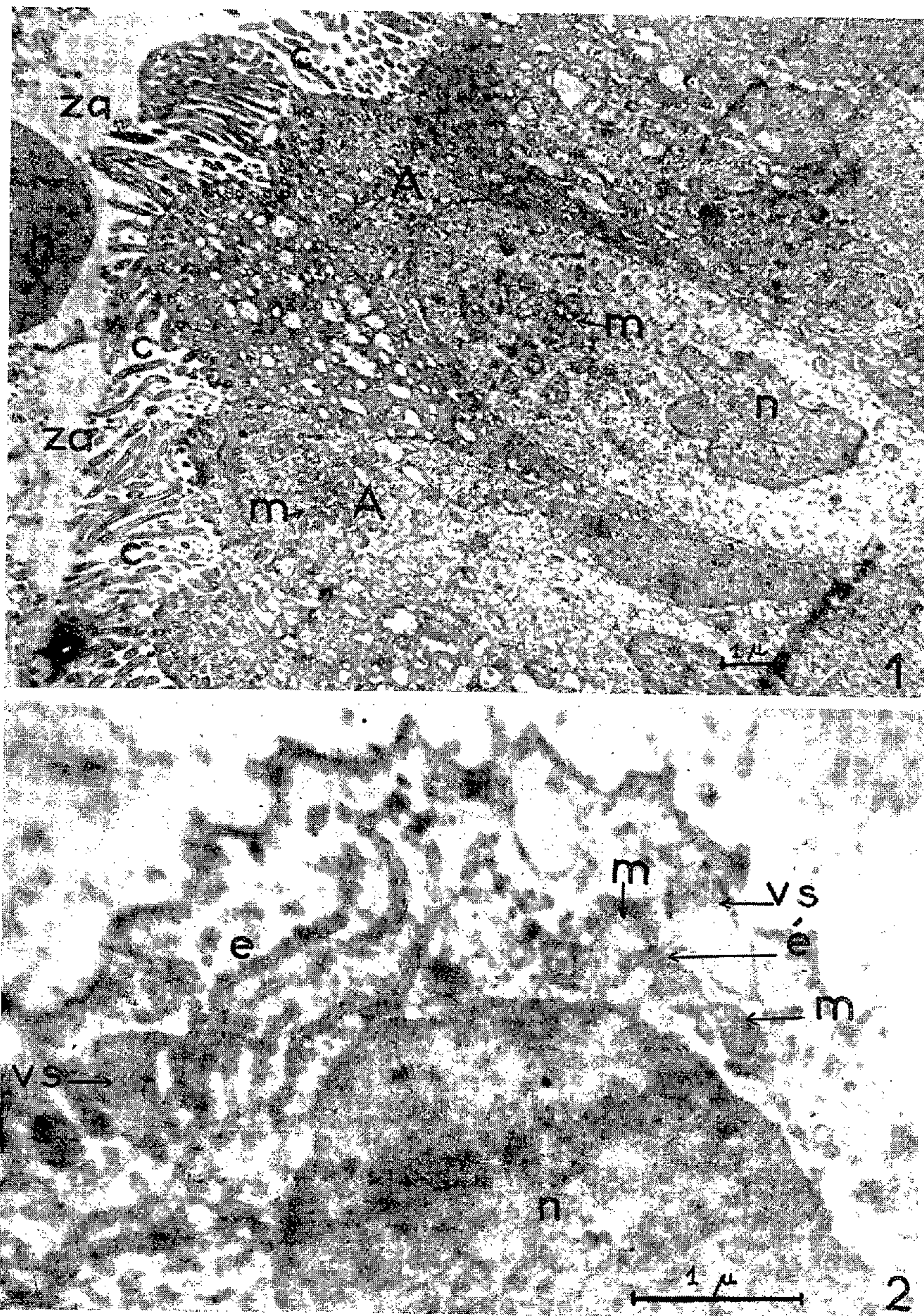


Fig. 1. — Coupe au niveau des adamantoblastes. On voit la garniture ciliaire *c* qui se développe dans la zone acellulaire *za*. Dans les adamantoblastes pauvres en inclusions *A*, on voit le groupe supra-nucléaire de mitochondries *m* et le noyau *n*. On trouve encore dans la zone acellulaire une hématie extravasée *h*. (G × 7000.)

Fig. 2. — Coupe dans une cellule de la pulpe de l'émail. On voit de nombreux feuillets ergastoplasmiques *e* à la périphérie du noyau *n*. En deux endroits l'élargissement *è* de ces cisternes donne naissance, au voisinage de mitochondries *m*, à des vésicules sécrétrices *vs*. (G × 25 000.)

L'étude au microscope électronique [2] de coupes de bourgeons dentaires d'incisives de souriceaux, prélevés *in utero* sensiblement vers le 18e jour de la gestation, prouve l'existence indiscutable de cils typiques sur la face dentaire des adamantoblastes (*fig.* 1). Cette garniture ciliaire dense ne possède pas de microvillosités intercalaires. Les cils, longs de plusieurs microns, traversent la zone acellulaire et arrivent en amas au contact même des cellules pulpaires non encore différenciées en odontoblastes. Ils s'insèrent sur des cinétosomes dépourvus de racines ciliaires. Cette ciliature est interrompue çà et là par l'intercalation de rares cellules d'allure muqueuse.

La polarité primitive de l'adamantoblaste étant celle de l'assise génératrice de l'épiderme malpighien qui lui a donné naissance, on sait qu'elle s'inverse sur la surface où sera sécrétée l'émail, au moins en ce qui concerne le noyau et l'appareil de Golgi qui, ainsi que l'a montré Jasswoin [3], d'abord situés du côté interne de l'organe adamantin, passent ensuite au pôle opposé de la cellule. L'apparition de cils sur ce même pôle constitue un stade ultime de cette inversion de polarité. Ils y apparaissent tardivement, peu de temps avant le début de la sécrétion de la prédentine. Celle-ci, au microscope optique, semble, au début de sa formation, se mouler sur les extrémités des cils.

La « basale » et la « barre terminale » décrites par de nombreux auteurs semblent représenter la ligne des grains basaux. Nous pensons également, comme A. Prenant, que le « prolongement de Tomes » est un artefact. Il résulte, ainsi qu'en font foi nos photographies au microscope électronique, de la coalescence des cils et de leur rétraction au sein de la sécrétion de chaque adamantoblaste.

Outre ces cellules sécrétrices ciliées, nous savons que l'organe adamantin possède dans sa pulpe des cellules étoilées à allure de cellules conjonctives. A. Prenant a noté l'existence de grains de sécrétion dans ces cellules et plus récemment Engel et Furata [4] y mettent en évidence une phosphatase alcaline. A. Prenant a supposé qu'elles interviennent indirectement dans l'adamantogénèse.

Le microscope électronique y révèle un développement important de l'ergastoplasme qui signale sa fonction sécrétrice. Par un élargissement des cisternes, comparable à celui décrit lors de la formation des vacuoles végétales [5], il se forme une sécrétion homogène et légèrement osmiophile de nature chimique non précisée (*fig.* 2). Ces sécrétions se forment toujours au voisinage des mitochondries.

(*) Séance du 2 février 1959.

[1] A. Prenant, *Contribution à l'histogénèse de l'émail dentaire*, Paris, Doin, 1924.

[2] Trüb-Taüber KM 4.

(3) J. Jasswoin, *Quat. J. Micro. Sc.*, 69, 1925, p. 97.
(4) M. Engel et W. Furata, *Proc. Soc. for Exp. Bioil. and Med.*, 50, 1942, p. 5.
(5) P. Buvat, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 350.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

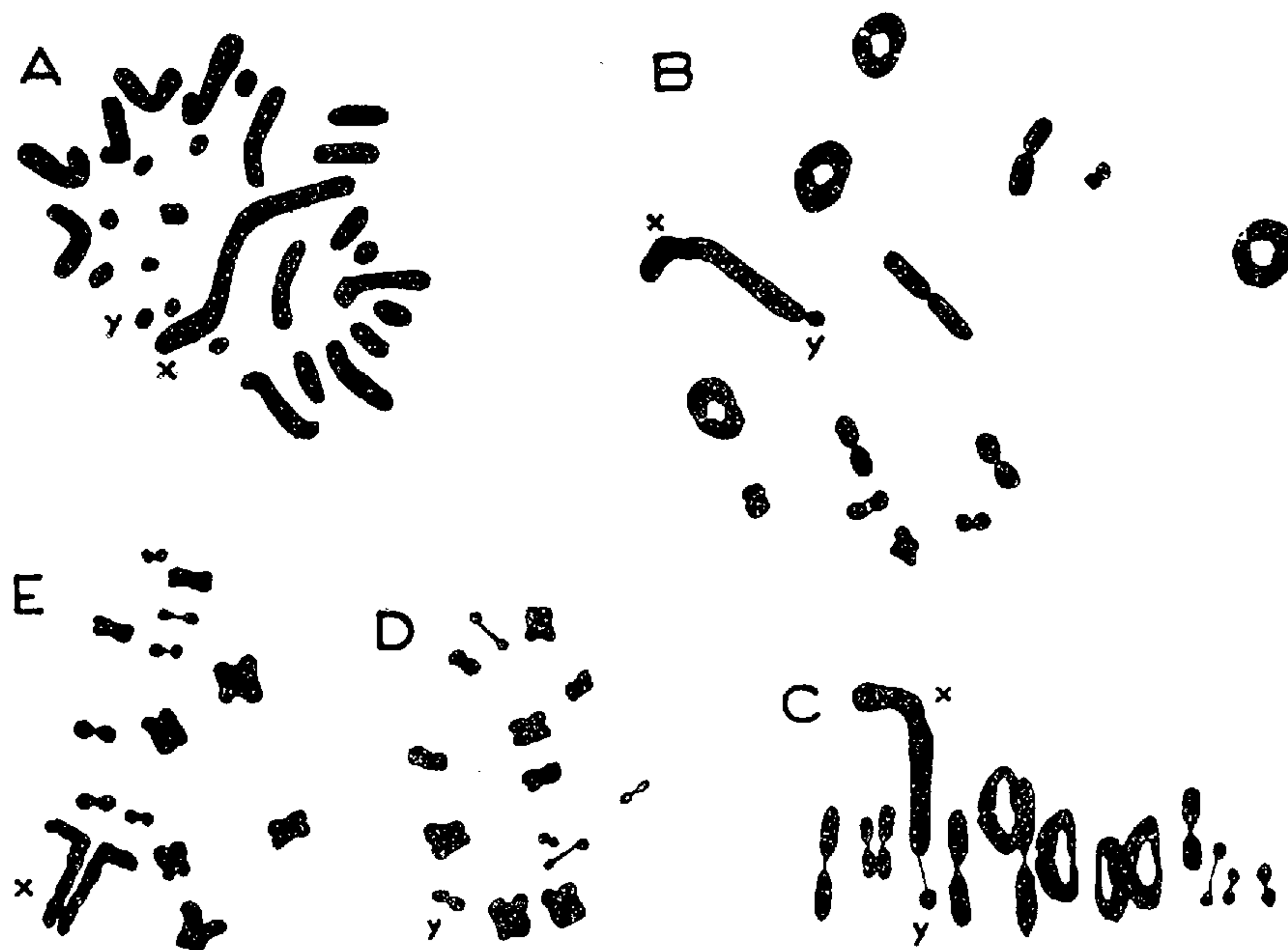
CYTOLOGIE. — *La formule chromosomique de* Dolichopoda linderi *Duf.* (Orth. Rhaphidophoridæ). Note (*) de Mlle **Pierrette Saltet**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez les Orthoptères, le mécanisme de détermination du sexe est très généralement du type XO chez le mâle. On connaît cependant quelques cas où ce mécanisme est du type XY. La plupart des recherches cytologiques effectuées dans ce groupe ont porté sur les Tettigoniens, les Grylloniens et les Acridiens; quelques-unes ont été faites chez les Gryllacridiens. A l'intérieur de cette dernière super-famille, on constate d'assez grandes variations dans le nombre des chromosomes des différentes familles; chez les *Rhaphidophoridæ*, le nombre diploïde est élevé : 37 (*Ceuthophilus* sp.) à 57 (*Tachycines*), tandis que chez les *Gryllacridæ* et les *Schizodactylidæ*, ce nombre est beaucoup plus faible : 11 (*Gryllacris signifera*) à 17 (*Eremus testaceus*) (White) (1). Jusqu'à présent on ne connaissait, dans ce groupe, qu'un seul cas de détermination du sexe de type XY, tous les autres correspondant au schéma XO, général chez les Orthoptères : il s'agit de *Schizodactylus monstrosus* (Mc Clung et Asana) (2). L'étude de la garniture chromosomique de *Dolichopoda linderi* (*Rhaphidophoridæ*) révèle un cas similaire.

Dans les métaphases spermatogoniales (*fig.* A), on compte facilement le nombre diploïde qui est 28, chez le mâle comme chez la femelle. Il y a 13 paires d'autosomes et une paire d'hétérochromosomes : XX chez la femelle, XY chez le mâle. La taille et la forme des différents chromosomes permettent de les apparier. Les 13 paires d'autosomes se répartissent comme suit : 4 paires de métacentriques, 4 paires d'acrocentriques et 5 paires d'acrocentriques punctiformes. Parmi les métacentriques, une seule paire possède un centromère médian, ce qui détermine des bras d'égale longueur, ou presque, tandis que les trois autres paires sont submétacentriques, avec deux bras de longueur très inégale (rapport des bras égal au maximum à 1/3), ce qui leur donne une forme en crochet. Les chromosomes acrocentriques sont en forme de bâtonnet plus ou moins allongé, et les punctiformes sont de tout petits acrocentriques, une paire étant généralement de taille un peu supérieure aux autres. Le chromosome X est un très grand métacentrique, à bras sub-égaux, la longueur du petit bras étant légèrement supérieure à celle des grands acrocentriques. Quant au

chromosome Y, c'est un petit élément punctiforme, difficile à distinguer des autres autosomes de même taille.

L'étude des métaphases des spermatocytes I permet de reconnaître ces différents éléments, qui gardent leur individualité de façon assez constante. Sur de telles métaphases vues de face (*fig.* B), on compte 14 tétrades : 4 en forme d'anneau, correspondant aux métacentriques, 4 en forme d'haltère plus ou moins étirée, et 5 très petites, soit en haltère,



soit punctiformes. Le complexe XY est représenté par un long bâtonnet portant à une extrémité une sorte de petit satellite qui n'est autre que Y, Sur la figure C, qui représente le début d'une anaphase, vue de profil, on voit nettement les tétra des en train de se disjoindre et, en particulier, le complexe XY déjà séparé en ses deux éléments. Il semble donc qu'il y ait pré-réduction, puisqu'on trouve des spermatocytes II de deux types : les uns possédant le chromosome X et les autres Y. C'est ce qu'on peut voir sur les figures D et E qui représentent des métaphases de spermatocytes II, vues de face. Chacune d'elles renferme 14 dyades bien isolées : la figure D montre 13 dyades autosomiques et Y, tandis que la figure E montre, à côté de ces 13 dyades, un très grand élément, déjà à demi dédoublé, qui n'est autre que X.

En conclusion, le genre *Dolichopoda* possède un nombre diploïde inférieur à celui des autres genres de *Rhaphidophoridæ* connus. Par ailleurs, il possède un complexe XY, alors que les autres membres de cette famille

sont du type XO. Doit-on dans ce cas considérer le genre *Dolichopoda* comme un cas aberrant parmi les *Rhaphidophoridæ*, ou un cas intermédiaire entre ces derniers d'une part et, d'autre part, les *Gryllacridæ* et les *Schizodactylidæ* qui ont un nombre diploïde plus faible et dont un genre possède également un complexe XY (*Schizodactylus monstrosus*) ? D'après les travaux de White ([3]), complétés par Nakamura et Kitada ([4]), le type XO, qu'on trouve chez la majorité des Orthoptéroïdes, serait le type primitif. D'autre part, dans les groupes primitifs, comme les Phasmes et beaucoup de *Saltatoria* primitifs, X est métacentrique, tandis que chez les *Acrididæ* et beaucoup de *Tettigoniidæ*, il est acrocentrique. La formation du complexe XY serait due à la soudure de l'X primitif acrocentrique avec un autosome, l'homologue de ce dernier resté libre formant ce qu'on appelle un néo-Y, tandis que le nouvel X est appelé néo-X. Le processus de cette évolution a été décrit chez plusieurs espèces d'Acridiens. L'étude cytologique détaillée des différentes espèces de *Dolichopoda* (*morphologiquement très voisines*) permettra peut-être de retrouver les étapes de l'évolution du complexe hétérochromosomique dans ce genre.

En résumé, l'existence d'un complexe XY chez le mâle de *Dolichopoda linderi*, Orthoptère Gryllacridien cavernicole ($2n = 28$), pose un double problème phylétique et cytologique.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

([1]) M. J. D. White, *Advances in Genetics*, 4, 1951, p. 267-330.

([2]) C. E. Mc Clung et J. J. Asana, *J. Morphol.*, 55, 1934, p. 185-189.

([3]) M. J. D. White, *Animal Cytology and Evolution*, Cambridge, 2e éd., 1954.

([4]) K. Nakamura et J. I. Kitada, *Cytologia*, 20, 1955, p. 119-132.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Preuve expérimentale de l'existence de neurones intermédiaires dans le ganglion abdominal de l'Aplysie.* Note de M. **Ladislav Tauc**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Nous avons émis auparavant (Tauc, 1958 *a*) l'hypothèse de l'existence de neurones intermédiaires dans le ganglion abdominal de l'Aplysie, neurones dont la présence s'imposait pour expliquer, dans les cellules nerveuses, certaines modalités d'apparition des potentiels post-synaptiques (PPS) élémentaires : délai trop important après la stimulation des afférences du ganglion, activité synaptique spontanée, effet identique, dans certains cas, des stimulations appliquées à différents connectifs. Depuis lors, nous nous sommes efforcé d'apporter une preuve directe de l'existence de ces neurones, c'est-à-dire d'enregistrer simultanément le potentiel d'action du neurone

intermédiaire et le PPS correspondant dans le neurone subordonné (cellule recevant les efférences du neurone intermédiaire). Cette dérivation s'est avérée difficile dans un ganglion comportant plusieurs centaines de cellules réparties dans trois dimensions; pourtant l'expérience a pu être réalisée grâce au fait qu'en règle générale le neurone intermédiaire se trouve à proximité du neurone subordonné.

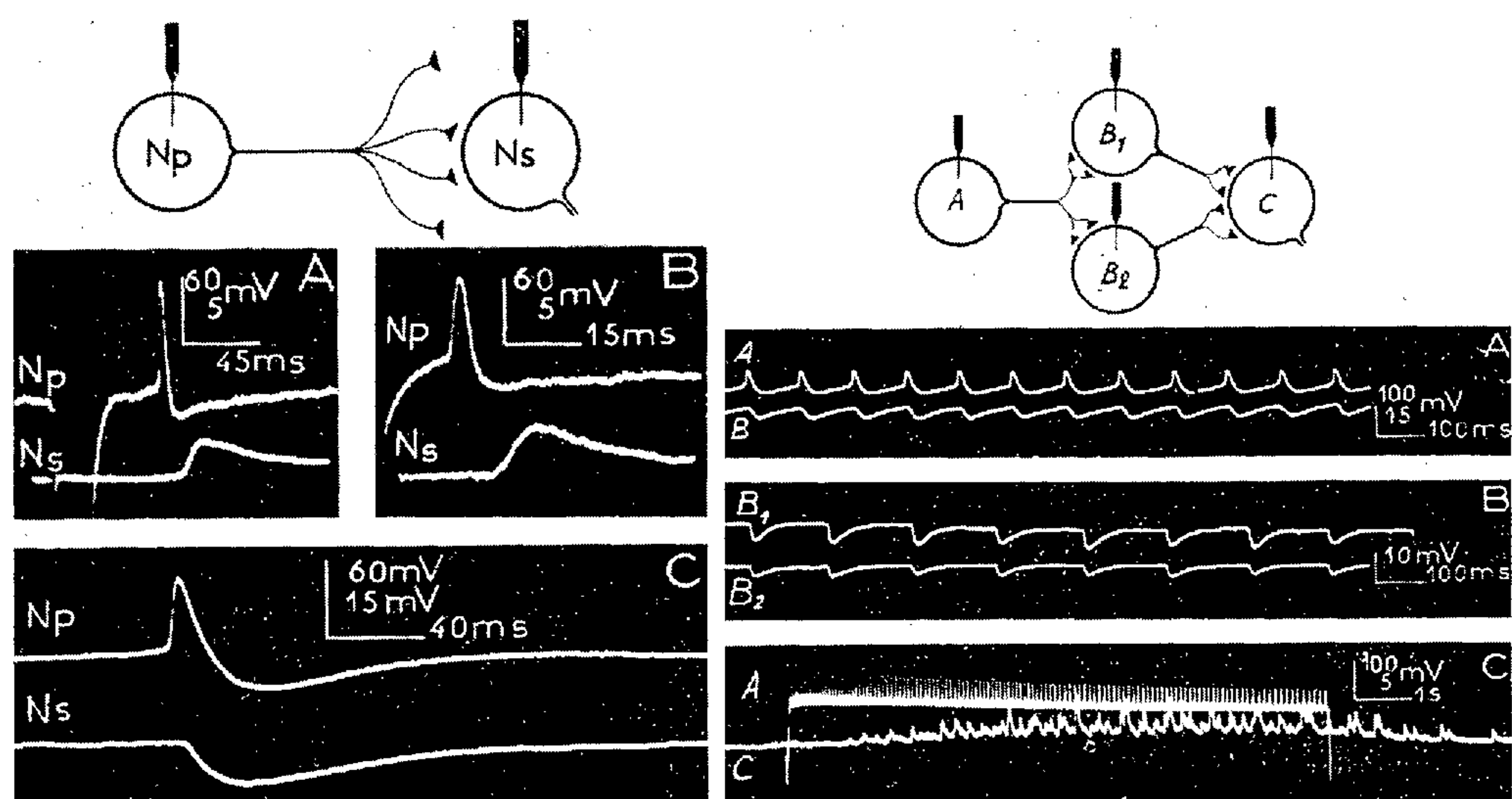


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Enregistrements intracellulaires simultanés du potentiel d'action d'un neurone-pilote (Np) et du potentiel post-synaptique d'excitation (en A et B) et d'inhibition (en C) d'une cellule subordonnée Ns.

En A et B, le potentiel d'action de Np est provoqué par un stimulus électrique appliqué par l'électrode intracellulaire à la fois stimulatrice et réceptrice, ce qui explique l'importance de l'artefact. En C, le potentiel d'action du Np apparaît spontanément.

Fig. 2. — Différents rapports pouvant exister entre deux cellules nerveuses du même ganglion (*voir* schéma). En A, une électrode intracellulaire recueille dans une des cellules *B* des potentiels post-synaptiques d'inhibition issus de l'activité spontanée (potentiels d'action) du soma d'une autre cellule *A*.

En B, des électrodes intracellulaires recueillent dans les cellules B_1 et B_2 les activités simultanées du potentiel post-synaptique d'inhibition, originaire de l'activité spontanée du neurone inhibiteur *A*.

En C, une subite activation par une dépolarisation imposée à un neurone excitateur *A*, fait apparaître avec un délai important dans la cellule *C*, artificiellement hyperpolarisée (pour la mettre au repos) un train complexe de potentiels post-synaptiques d'excitation, explicable par l'activation de plusieurs cellules intermédiaires *B*.

L'expérience comporte plusieurs phases : d'abord nous cherchons, dans le ganglion, à placer une électrode intracellulaire dans une cellule qui montre spontanément et à rythme régulier des PPS élémentaires (*voir* Tauc, 1958 *b*); cette cellule trouvée, son potentiel de membrane est augmenté artificiellement pour supprimer toute autre activité que synaptique et dégager ainsi le PPS à l'état pur. Puis, avec une deuxième microélectrode, est recherché le neurone intermédiaire, ou neurone-pilote,

responsable de l'activité synaptique. Sa localisation approximative est mise en évidence par le changement de rythme du PPS si l'électrode qui le recherche s'approche de son site. En effet la pression de l'électrode dans les environs du neurone-pilote exerce un stimulus mécanique qui accélère le rythme de ses potentiels d'action; accélération qui se reflète dans la variation du rythme des PPS du neurone subordonné dont nous suivons parallèlement l'activité.

Finalement, dans la région ainsi délimitée et après un nombre plus ou moins grand d'essais d'enfoncement de la microélectrode, on peut pénétrer dans un neurone dont les potentiels d'action précèdent de peu l'apparition des PPS dans la première cellule (*fig.* 2, A). Ainsi nos deux électrodes se trouvent indiscutablement dans le couple neurone-pilote-neurone subordonné.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence la présence de neurones-pilotes d'excitation (*fig.* 1, A et B) et d'inhibition (*fig.* 1, C; 2, A). En stimulant le neurone-pilote par l'électrode intracellulaire ou en changeant par le même moyen son potentiel de membrane, on fait apparaître ou l'on accélère son activité de pointe, laquelle se reflète fidèlement dans l'activité synaptique du neurone subordonné (*fig.* 1, A et B). Si par ce moyen on accélère brusquement le rythme de l'activité de pointe du neurone-pilote, on observe une augmentation progressive d'amplitude des PPS dans le neurone subordonné. Cette potentiation que nous avons décrite ailleurs (Fessard et Tauc, 1958) est une preuve supplémentaire qu'il s'agit bien d'un potentiel post-synaptique.

Chaque neurone-pilote exerce son action sur plusieurs unités. En effet, on peut mettre en évidence dans plusieurs cellules aux environs du neurone-pilote la présence d'activités synaptiques synchrones (*fig.* 2, B, *voir* aussi Tauc, 1958 *a*). Nous avons ainsi pu compter jusqu'à quatre cellules subordonnées à un seul neurone-pilote, mais leur nombre est probablement plus élevé.

Il semble, en outre, que dans certains cas, ces neurones subordonnés jouent eux-mêmes le rôle de neurones intermédiaires pour d'autres cellules. Nous avons, en effet, observé des cas où l'activité d'un neurone agissait indirectement et avec un délai important sur l'activité synaptique d'un autre neurone (*fig.* 2, C). Seule la présence de neurones intermédiaires sur la voie de l'excitation peut donner une explication à cette observation.

L'existence, à l'intérieur d'un ganglion, d'une organisation qui subordonne certains neurones à d'autres explique aisément la présence apparemment spontanée, dans la cellule nerveuse, des potentiels post-synaptiques d'excitation et d'inhibition. La preuve formelle que nous avons apportée de la présence des neurones-pilotes écarte ainsi définitivement

l'hypothèse selon laquelle ces potentiels pourraient apparaître sans contrôle extracellulaire (Arvanitaki et Chalazonitis, 1957).

(1) A. Arvanitaki-Chalazonitis et N. Chalazonitis, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1029.
(2) A. Fessard et L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 277-281.
(3) L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958 *a*, p. 541-544.
(4) L. Tauc, *Arch. ital. biol.*, 96, 1958 *b*, p. 78-110.

(Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie du C. N. R. S., Paris, Institut de Biologie marine d'Arcachon.)

BIOLOGIE. — *Recherche de l'origine des pigments cuticulaires d'un Insecte par la méthode des éléments marqués.* Note (*) de Mme **Suzel Fuzeau-Braesch**, présentée par M. Louis Fage.

Les expériences réalisées avec des substances marquées au ^{14}C montrent que les pigments noir et jaune de la cuticule d'un Insecte — dont la formation est chimiquement distincte du processus de durcissement de cette cuticule — résultent tous deux du métabolisme de la tyrosine après la mue.

Par l'utilisation de substances radioactives, nous avons montré, dans un travail antérieur (1), que la *tyrosine* et le *tryptophane* étaient intégrés dans la cuticule d'un Insecte : le *Gryllus bimaculatus* de Geer (Orthop.). Cependant, nulle correspondance n'a été constatée entre l'intégration de l'un d'eux et l'étendue de telle ou telle plage pigmentaire. La radioactivité était à peu près uniforme, plus intense seulement au niveau des accidents topographiques tels que : attaches musculaires, etc. Au cours de cette première série d'expériences, les injections étaient faites *avant* la mue. Dans une seconde série d'expériences exposée ici, nous avons, au contraire, réalisé les injections immédiatement *après* la mue, lorsque l'animal vient de s'extraire de son exuvie : les protéines de l'exocuticule sont en place et les processus de durcissement et de pigmentation se déclenchent. Si elle a lieu, l'intégration des substances radioactives concernera donc leur utilisation exclusive dans le tannage des protéines et la formation des pigments.

Technique. — Chaque grillon reçoit une dose d'acide aminé renfermant 1 ou 0,25 μC. Après un temps variable, l'animal est tué, sa cuticule est nettoyée et autoradiographiée. Afin de déceler une cause éventuelle de contamination, des témoins sont injectés de la même façon et leur cuticule prélevée entre deux mues, c'est-à-dire à un moment où celle-ci est au repos.

1. Intégration de la tyrosine et du tryptophane dans la cuticule au repos. — Les grillons injectés sont tués au bout de 15, 30 mn, 1, 2, 4 h, 1 et 3 jours. Sur 20 expériences, 2 seulement ont donné un résultat positif : la cuticule est devenue légèrement et uniformément radioactive à la façon

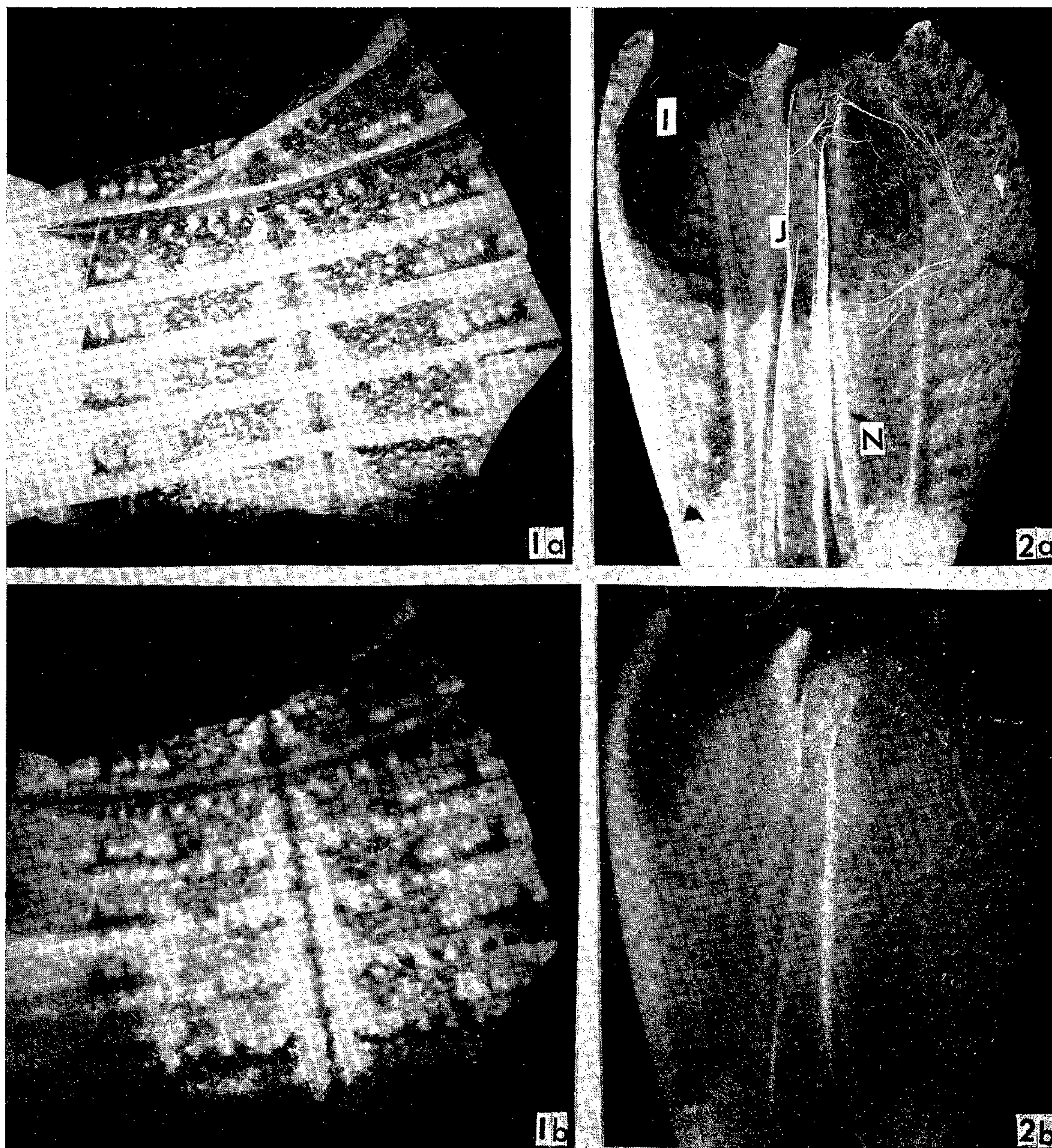


Fig. 1. — Fragment de l'abdomen d'une larve injectée de tyrosine marquée (tergites) : *a*. négatif de la cuticule (pigments noirs en blanc, régions incolores en noir); *b*. autoradiogramme.

Fig. 2. — Fémur d'une patte postérieure ouvert sur sa partie dorsale. Injection de tyrosine marquée : *a*, négatif; I, zone incolore; J, pigment jaune; N, pigment noir; *b*. autoradiogramme.

des exuvies dont nous avons signalé la radioactivité dans notre précédente publication. Cependant dans ce dernier cas, l'intensité du rayonnement est beaucoup plus grande. Nous avions pensé qu'il s'agissait d'une pénétration des radioéléments par les canalicules de la cuticule. Nous sommes obligés, dans l'état actuel de nos connaissances, de faire encore appel à cette hypothèse pour expliquer la radioactivité de la cuticule au repos. Dans le cas des exuvies, il peut s'ajouter une adsorption des radioéléments ayant pénétré dans le liquide exuvial, ce qui rendrait compte de l'intensité plus grande du phénomène et de sa régularité. On peut, en effet, observer cette adsorption *in vitro* en incubant un fragment d'exuvie dans une solution des mêmes substances.

De toute façon, cette intégration de radioéléments dans une cuticule au repos est toujours très faible par rapport à celle qu'on observe en présence d'une cuticule en formation. La contamination ne risque pas de fausser l'interprétation de nos expériences.

2. Intégration au moment de la mue de la tyrosine et du tryptophane dans la cuticule en formation. — *Tyrosine.* — Lorsqu'on utilise la tyrosine, les autoradiogrammes d'abdomens et de pronotums de larves et d'imagos montrent l'existence d'une radioactivité nettement localisée aux régions pigmentées (*fig.* 1 *a* et *b*). Les tergites des larves sont particulièrement démonstratifs. Ils comportent des dessins pigmentaires variés dont la reproduction est tout à fait évidente dans les autoradiogrammes. Dans les fémurs des pattes postérieures, la cuticule comporte des régions incolores, jaunes et noires. Ces deux dernières seules sont radioactives et impossibles à distinguer l'une de l'autre (*fig.* 2 *a* et *b*). D'une façon générale, la radioactivité augmente avec la pigmentation. Il est important d'effectuer l'injection le plus tôt possible après la mue. Si l'animal a déjà commencé à élaborer ses pigments, la radioactivité de la cuticule obtenue est plus faible. Enfin les résultats concernant des animaux tués 2, 3, 4, 17, 19, 24, 48 ou 96 h après la mue montrent que pour que la tyrosine soit intégrée, il suffit que la pigmentation ait eu lieu.

Tryptophane. — Les résultats sont fort différents des précédents. L'abdomen est uniformément et assez faiblement radioactif. Le pronotum l'est très peu. Les fémurs montrent une radioactivité très irrégulière, en général proximale qu'on ne peut apparemment pas rapporter à l'étendue d'un pigment.

Interprétation. — Les résultats concernant la tyrosine et le tryptophane étaient pratiquement identiques dans les expériences où les injections étaient faites avant la mue : les deux acides aminés étaient utilisés dans la formation des protéines cuticulaires précédant la mue.

Ils sont très différents lorsque les injections sont réalisées après la mue. Seule la tyrosine entre dans la composition des pigments, tandis que le

tryptophane a une répartition irrégulière sans relation avec la pigmentation. Mais il existe deux pigments cuticulaires : l'un jaune et l'autre noir. La radioactivité due à la tyrosine est la même dans les deux cas. Lorsque les deux colorations sont contiguës, on ne distingue qu'une région radioactive unique. La tyrosine entre donc au même titre dans la composition des deux pigments, et leur formation résulte probablement d'une bifurcation en fin de chaîne métabolique. Par conséquent, il est possible d'accorder à ces pigments le nom de « *mélanines* », sous réserve de ne pas préjuger par là de leur structure, peut-être différente de celle d'autres mélanines.

Enfin, il ne semble pas que la présence de tyrosine soit indispensable au durcissement. Dans l'abdomen de la figure 1 *a*, les régions non pigmentées et non radioactives deviennent aussi dures que les autres. La cuticule est donc capable d'évoluer normalement après la mue sans l'apport de tyrosine. Par conséquent, le processus de durcissement des protéines met en jeu d'autres substrats que les dérivés de cet acide aminé, à moins qu'il n'en utilise la fraction accumulée avant la mue lors de la formation de ces protéines. La tyrosine utilisée dans la cuticule après la mue ne concerne que la pigmentation.

(*) Séance du 2 février 1959.
(1) *C. R. Soc. Biol.*, 152, n° 5, 1958, p. 715.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Alternance de température et résistance au jeûne chez les chenilles nouveau-nées de* Bombyx mori *L.* Note de MM. **Manjeet Singh Jolly** et **Jean-Marie Legay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des recherches systématiques sur la résistance au jeûne des Vers à soie nouveau-nés nous ont amenés à étudier le rôle que jouait la température dans un tel phénomène.

Or, à basse température (au-dessous de 0° C), les chenilles s'engourdissent; elles ne retrouvent une activité motrice et des réflexes normaux, lorsqu'on les replace à la température habituelle (+ 20° C), qu'après un laps de temps non négligeable (20 mn à 1 h 30), qu'on peut appeler temps de réveil et dont la durée se trouve être en relation avec l'abaissement de la température et la durée du séjour imposé à cette température.

Du fait de ces résultats préliminaires, nous avions donc deux méthodes d'étude possibles :

1° ou bien placer un nombre suffisant de lots de chenilles à basse tempé-

rature, retirer chaque jour un lot, le porter à la température de contrôle et l'éliminer définitivement après mesure de la mortalité;

2° ou bien placer à basse température les lots de chenilles correspondant à un traitement donné, les porter chaque jour à la température de contrôle pendant le temps nécessaire au réveil des Vers et après mesure de la mortalité remettre les mêmes lots à la température basse expérimentée. Ce deuxième procédé implique donc *une alternance quotidienne* de température.

Nous avons réalisé les deux types d'expériences. Malgré les chocs successifs qui leur étaient imposés, les chenilles nouveau-nées soumises aux conditions du deuxième dispositif expérimental ont présenté une résistance au jeûne *nettement supérieure* à celle des premières. C'est ce qu'indique le tableau ci-dessous :

Température (°C)		Conditions expérimentales.	Survie	
basse.	de contrôle.		moyenne.	maximum.
0	+22..........	Sans alternance	28 j	38 j
0	+22..........	Avec »	31 j	41 j
— 2	+22..........	Sans »	12 j 13 h	21 j
— 2	+22..........	Avec »	25 j 6 h	36 j
— 5	+22..........	Sans »	6 j 17 h	11 j
— 5	+22..........	Avec »	24 j 16 h	30 j
—10	+22..........	Sans »	3 j 20 h	4 j 5 h
—10	+22..........	Avec »	4 j 9 h	5 j 8 h

Pour les températures de — 10 et 0°, les différences observées sont moins nettes, parce que des facteurs secondaires dont nous ne discuterons pas ici, entrent en jeu [Singh Jolly (1)]; mais pour — 2 et — 5°, la sensibilité au traitement est maximale et les écarts notés sont d'une signification indiscutable. L'interprétation n'en est pas moins difficile.

De nombreuses recherches (qu'il n'est pas possible de passer en revue ici) se préoccupent actuellement, tant sur les animaux que sur les végétaux, des effets d'une *variation temporaire* de la température et dissocient nettement cette question de celle de l'acclimatation.

Chez les Insectes, un fait est certain, et nos expériences le confirment : une variation de température relativement brève entraîne *après le traitement* une modification du métabolisme dont la durée dépasse largement celle du traitement; de plus, la modification intervient *généralement* dans le sens contraire de celle intervenue pendant le traitement lui-même et joue alors un rôle compensateur [Bullock (2)]. Un exemple typique a été mis en évidence récemment par J. M. Smith (3) : les adultes de Drosophile maintenus à 20° C survivent beaucoup plus longtemps, s'ils ont été brièvement exposés à 30° C à leur naissance.

Dans le cas de nos expériences, des chenilles maintenues à basse tempé-

rature résistent plus longtemps au jeûne, si elles sont soumises à de brèves expositions à 22° C, température à laquelle normalement la mortalité est plus rapide qu'à — 2 ou — 5° C. On peut penser que le traitement permet, soit d'éliminer certaines substances toxiques, soit de mobiliser de nouvelles réserves, soit encore de provoquer un ralentissement du métabolisme, après retour au froid.

(1) *Rev. du Ver à soie*, **10**, n° 3, 1958, p. 187-271.
(2) *Biol. Rev.*, **30**, n° 3, 1955, p. 311-342.
(3) *Nature*, **181**, n° 4607, 1958, p. 496-497.

(I. N. R. A., Station de Recherches séricicoles d'Alès.)

BIOLOGIE. — *Entretien de la lactation chez la Chèvre après section de la moelle épinière et sympathectomie lombaire.* Note (*) de MM. **Robert Denamur** et **Jack Martinet**, présentée par M. Clément Bressou.

La déconnexion nerveuse totale de la glande mammaire n'entraîne pas de modifications importantes dans l'évolution quantitative et qualitative de la lactation.

Dans trois publications antérieures (1), (2), (3) nous avons montré que l'interruption chez les Caprins et les Ovins des liaisons nerveuses entre la mamelle et l'hypophyse n'empêche pas une sécrétion mammaire abondante et durable. Ces résultats ne s'expliquent pas par les hypothèses classiques des mécanismes physiologiques de l'entretien de la lactation. Ils diffèrent de ceux obtenus à l'aide de la section de la moelle épinière par Ingelbrecht [1935, (4)] et Eayrs et Baddley [1956, (5)] chez la Ratte, et par Tsakhaev [1953, (6)] chez la Chèvre, où la section au niveau de la 11e vertèbre thoracique entraîne l'arrêt total de la lactation dans les 21 jours. Notons que ces sections médullaires laissent cependant la possibilité à des influx nerveux enpruntant les voies sympathiques d'atteindre l'hypothalamus puis l'hypophyse.

Dans le but de confirmer nos résultats antérieurs nous avons pratiqué sur des chèvres *exactement* les mêmes sections médullaires que les auteurs précédents (4), (5), (6) en y ajoutant la sympathectomie lombaire et la splanchnectomie bilatérales. Dans certaines expériences nous avons procédé à l'ablation de la moelle épinière. Le tableau suivant résume à la fois notre protocole expérimental et les résultats obtenus.

On constate que l'intensité de la sécrétion, ainsi que sa persistance ne sont pas affectées par l'ablation ou la section de la moelle épinière, associée à la sympathectomie lombaire. Le maintien de l'activité mammaire à un niveau élevé est remarquable, si l'on considère que le comportement de

Protocole expérimental.	Nombre de semaines de lactation au moment de l'opération.	Production par semaine avant l'opération (ml).	Nombre de semaines de lactation après l'opération.	Production par semaine après l'opération (ml).	(**) (%).	Remarques.
I. Section totale de la moelle épinière au niveau de la 11e vertèbre thoracique (opération en juin 1958).	10	5 662	25	2 901	51	Arrêt de la lactation le 1er décembre
	10	8 510	22	5 385	63	Tarie le 16 novembre
	11	7 217	8	5 527	76	Arrêt de la lactation le 19 août 1958, morte le 15 septembre 1958
II. Section totale de la moelle épinière au niveau de la 11e vertèbre thoracique et sympathectomie lombaire bilatérale et splanchnectomie bilatérale (opération en juillet 1958)................	1[illegible]	9 427	11	6 510	69	Arrêt de la lactation le 10 octobre 1958, morte le 21 octobre
	17	13 614	15	7 973	58	Tarie volontairement le 16 novembre, morte le 5 janvier 1959
III. Ablation totale de la moelle épinière, de la 11e vertèbre thoracique à la 5e vertèbre lombaire (opération en juillet et septembre 1958)..	20	9 375	15	6 686	71	Tarie le 25 décembre 1958
	23	7 432	13	4 456	59	» le 20 décembre 1958
	24	10 699	4	4 102	38	Tarie volontairement
	13	12 072	6	6 413	53	Tarie brutalement le 7 septembre, abattue le 24 septembre 1958
IV. Section bilatérale des faisceaux médullaires postérieurs au niveau de la 11e vertèbre thoracique (opération en juin 1956).......	9	5 671	12	3 157	55	Tarie normalement
	12	10 570	24	6 430	61	Tarie le 1er décembre 1958
V. Hémisection de la moelle au niveau de la 5e vertèbre lombaire (opération en juillet 1958).........	13	4 674	19	(*) 2 595	55	Tarie le 15 décembre
		3 988	19	2 083	52	
	16	5 417	20	(*) 3 329	61	» le 20 »
		6 087	20	3 797	62	
	16	6 123	19	(*) 2 937	48	» le 20 »
		5 170	19	2 759	53	
VI. Section unilatérale 1/4 postérieure de la moelle épinière au niveau de la 11e vertèbre thoracique (opération en juin 1956).......	12	5 090	24	(*) 1 936	—	Tarie le 10 décembre
			24	2 068		
	12	6 356	12	(*) 1 320	—	Morte le 25 août
			12	1 246		
VII. Chèvres normales. Comparaison entre la production des 15 premières semaines et les 18 dernières.......................	15	9 933	18	5 199	52	—

(*) Côté opéré.

(**) Pour-cent de la production laitière hebdomadaire après l'opération par rapport à la production avant l'opération.

l'animal est complètement modifié par la paralysie de la partie postérieure du corps qui présente en outre une atrophie nette après quelques semaines. Sur plusieurs animaux, nous avons même constaté que la quantité secrétée dans les 15 jours post-opératoires atteignait un niveau supérieur à celui de la période précédant immédiatement l'opération.

Le moment des opérations après la parturition explique que les animaux du groupe III aient un nombre de semaines de lactation post-opératoire plus réduit que celui des animaux des autres groupes. Néanmoins la durée totale de la lactation est équivalente à celle des animaux témoins.

Les analyses chimiques effectuées sur le lait des animaux du groupe I au cours des 13e et 14e semaines de lactation, révèlent que les teneurs en azote total, azote caséinique, azote acido-soluble, phosphore total, phosphore acido-soluble total, phosphore inorganique, lactose, matière sèche, matière grasse, calcium, chlorures, sodium, potassium, ne présentent pas de différences significatives entre les animaux opérés et les animaux témoins.

Les résultats obtenus au cours de ces expériences confirment donc entièrement nos travaux antérieurs : la déconnexion nerveuse totale de la glande mammaire n'entraîne pas de modifications importantes dans l'évolution quantitative et qualitative de la lactation. On peut donc penser qu'il existe des différences spécifiques importantes dans les mécanismes physiologiques qui conditionnent l'entretien de la lactation.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) R. Denamur et J. Martinet, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 833.

(2) R. Denamur et J. Martinet, *Ann. Nutrition Alimentation*, **12**, 1958, p. 38.

(3) R. Denamur et J. Martinet, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 747.

(4) P. Ingelbrecht, *C. R. Soc. Biol.*, **120**, 1935, p. 1369.

(5) J. T. Eayrs et R. M. Baddeley, *J. Anatom.*, **90**, 1956, p. 161.

(6) G. A. Tsakhaev, *Dok. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, **93**, 1953, p. 941.

BIOLOGIE. — *Sur une modalité nouvelle de prise des spermatophores et sur l'existence de poches spermatiques gnathales chez les* Scutigerellidæ *(Symphyles, Myriapodes)*. Note (*) de Mme **Lisianne Juberthie-Jupeau**, transmise par M. Albert Vandel.

La fécondation chez les Symphyles s'effectue sans qu'il y ait rapprochement des sexes, par l'intermédiaire de spermatophores dont nous avons déjà signalé l'existence (1), (2). L'observation de femelles d'élevage, des expériences faites sur ces femelles et des examens histologiques ont permis d'étudier la prise des spermatophores et de constater qu'une période de stockage des spermatozoïdes en dehors des voies génitales lui fait suite.

L'observation, très souvent répétée, de femelles mises en présence de spermatophores, montre qu'à quelques exceptions près où ils sont dédaignés, les spermatophores sont « mangés » par les femelles. La tête du spermatophore, en général plus élevée que la bouche de l'animal, doit être abaissée, et le plus souvent, les antennes sont utilisées à cette fin. Dans ce but, elles sont passées de part et d'autre du pédicelle, croisées en arrière de celui-ci, puis recourbées vers le haut et vers la tête de l'animal, en même temps qu'un léger télescopage des articles antennaires se produit. Au cours de ce mouvement, elles rencontrent le pédicelle du spermatophore, le ploient et en amènent la tête au contact de la bouche de l'animal. La tête du spermatophore est à ce moment « mangée », le pédicelle restant sur place.

La littérature fournit des exemples d'animaux qui mangent leurs spermatophores [3]. Le comportement des femelles de Symphyles, apparemment identique à celui de ces animaux, en diffère en réalité, en ce sens qu'il constitue la prise du spermatophore qui aboutit à la fécondation des ovules. Ce fait a été démontré expérimentalement.

Les expériences ont été faites sur des femelles vierges de l'espèce *Scutigerella silvestrii* Michelbacher, élevées séparément à partir d'œufs obtenus au laboratoire. Quand elles ont atteint leur maturité sexuelle, elles sont mises en présence de spermatophores de deux façons différentes : le spermatophore prélevé dans une boîte contenant un mâle, à l'aide d'une très fine aiguille montée, est soit déposé sur l'argile de la boîte contenant la femelle, soit présenté directement à celle-ci. Cette seconde méthode étant la plus rapide, c'est celle qui a été le plus fréquemment employée. Dans chaque cas, le spermatophore a été constamment observé à la loupe binoculaire, jusqu'à ce que la femelle s'en soit emparée. Les parois de la boîte d'élevage, l'argile qui en garnit le fond, ainsi que le corps de l'animal, n'ont jamais été touchés avec la tête du spermatophore.

A de très rares exceptions près, où ils ont été délibérément dédaignés, les spermatophores ont été « mangés » par les femelles. Une femelle peut en « manger » jusqu'à 18 en 24 h et ceci plusieurs jours consécutifs. L'ingestion de plusieurs centaines de spermatophores, répartis entre 15 femelles, a été ainsi observée. Chez les animaux ainsi traités la fécondation a été obtenue. En effet, sur 15 pontes consécutives à l'ingestion de spermatophores, 12 se sont développées en donnant des larves normales, et en répétant l'expérience, deux générations successives ont été obtenues. Les femelles vierges, utilisées comme animaux témoins, n'ayant pas « mangé » de spermatophores, n'ont pendant le même temps, donné que des pontes stériles; cette expérience témoin exclut de plus la possibilité d'une parthénogenèse naturelle.

Afin d'étudier la destinée des spermatophores ingérés, des femelles ont

été fixées au liquide de Bouin-Duboscq après avoir « mangé » des spermatophores, puis débitées en coupes sériées et colorées par la réaction nucléale de Feulgen et Rossenbeck. Il a été constaté ainsi, qu'une partie des spermatozoïdes passent dans le tube digestif où ils disparaissent assez vite, mais qu'une autre partie est mise en réserve dans des poches jouant le rôle de réservoirs spermatiques et qu'on peut appeler *poches spermatiques gnathales*. Au nombre de deux, elles sont situées de part et d'autre du plan sagittal et sont des annexes du sillon séparant le gnathochilarium de l'hypopharynx; elles débouchent dans la cavité pré-orale. Les noyaux des spermatozoïdes qu'elles contiennent semblent identiques à ceux des spermatozoïdes qui se trouvent dans les voies génitales mâles et dans les spermatophores.

Parallèlement un contrôle a été effectué chez des Symphyles capturés dans la nature. Dans ce but, 23 mâles et 36 femelles appartenant à trois espèces différentes de *Scutigerellidæ* ont été fixés sur le terrain, immédiatement après leur capture, au liquide de Bouin-Duboscq. Après coloration par la réaction nucléale de Feulgen et Rossenbeck, il a été constaté chez 22 femelles, l'existence de spermatozoïdes dans les poches spermatiques gnathales. Chez ces femelles par ailleurs, l'ovogenèse est très avancée; en effet, les ovules ont atteint leur taille maximum et renferment des grains de vitellus abondants et régulièrement répartis. Les femelles qui ne présentent pas de spermatozoïdes dans les poches spermatiques gnathales ont, au contraire, des ovocytes en début de croissance. Chez aucun mâle il n'a été vu de spermatozoïdes dans la région correspondant aux poches spermatiques gnathales.

Des observations et expériences rapportées, il résulte que les femelles « mangent » les spermatophores des mâles de leur espèce, et que ce comportement a pour résultat la fécondation des ovules. La mise en évidence, après l'ingestion de spermatophores, de spermatozoïdes dans les poches spermatiques gnathales, permet de penser que ce sont les spermatozoïdes mis ainsi en réserve qui sont utilisés pour la fécondation. Quant à leur mode de transport, il est pour l'instant hypothétique. Il se peut que la femelle, en se courbant, dépose les spermatozoïdes sur son orifice génital, ce mouvement étant mécaniquement possible et souvent effectué pour le nettoyage des appendices. D'autres hypothèses sont également à envisager. Par ailleurs, il est possible que le stockage indubitable des spermatozoïdes dans les poches spermatiques gnathales s'accompagne de leur maturation. Des expériences en cours essaient de prouver si elle a lieu ou non.

En conclusion, chez les Symphyles, le spermatophore n'est pas capté par l'orifice génital mais en partie mangé par la femelle, en partie mis en réserve dans des poches spermatiques gnathales. Ce mode de prise du spermatophore constitue un type original au sein des modalités déjà connues de fécondation par spermatophores. La présence chez la femelle

de poches spermatiques gnathales où les spermatozoïdes sont mis en attente est à noter et va peut-être de pair avec l'absence de réceptacles séminaux annexés à l'appareil génital; elles en joueraient peut-être le rôle.

(*) Séance du 2 février 1959.

([1]) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1164.

([2]) *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 469.

([3]) F. SCHALLER, *Forsch. Fortsch.*, **28**, 1954, p. 321-326.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séparation de la glucose-6-phosphate déshydrogénase* (G-6-PD) *et de la 6-phosphogluconate déshydrogénase* (6-PGD) *extraites de* Bacillus subtilis. Note (*) de Mme **MONIQUE MARQUET**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans les extraits soniques de *Bacillus subtilis* préparés dans les conditions optimales, les activités G-6-PD et 6-PGD sont sensiblement égales. On a pu purifier 300 fois la G-6-PD, mais la 6-PGD est très labile. Cependant, par chromatographie sur colonne de diéthylaminoéthyl cellulose (DEAE), d'un extrait frais, on trouve les activités dans deux pics voisins, mais séparés avec un excellent rendement.

Les activités sont dosées par réduction du triphosphopyridine nucléotide à pH 9,0 dans les conditions déjà décrites ([1]) pour la G-6-PD et à pH 7,5 en présence de glycocolle 0,066 M pour la 6-PGD.

L'activité est mesurée dans des conditions limitantes en enzyme et rapportée en milligrammes de protéine ([2]).

Les extraits sont préparés à partir de cultures sur glucose et nitrate ([3]) par broyage sonique au « Raythéon » (10 kc).

Le tableau I montre que dans les diverses conditions de broyage utilisées (temps, concentration) l'activité G-6-PD extraite est constante par rapport à la masse de microbes traitée. Au contraire, l'activité 6-PGD extraite croît avec la concentration de la suspension soumise au broyage. Le rapport G-6-PD/6-PGD (I) tend alors vers 1,0. Ce rapport se retrouve dans toutes les cultures obtenues sur glucose.

TABLEAU I.

Volume de la suspension (ml).	Matière sèche (mg/ml).	Temps de broyage (mn).	Protéines extraites (mg/ml).	Activité absolue (ΔD_0/mn/ml).		$\frac{\text{G-6-PD}}{\text{6-PGD}}$
				G-6-PD.	6-PGD.	
10..........	9,75	10	6,65	0,800	0,550	1,46
10..........	9,75	20	6,65	0,700	0,500	1,40
10..........	19,50	10	12,50	1,300	1,500	0,87
10..........	19,50	20	14,70	1,600	1,750	0,91
10..........	39,00	20	28,00	3,100	3,000	1,03

Les essais de purification et de séparation ont été faits à partir de cultures sur glucose, les extraits étaient préparés dans les conditions les

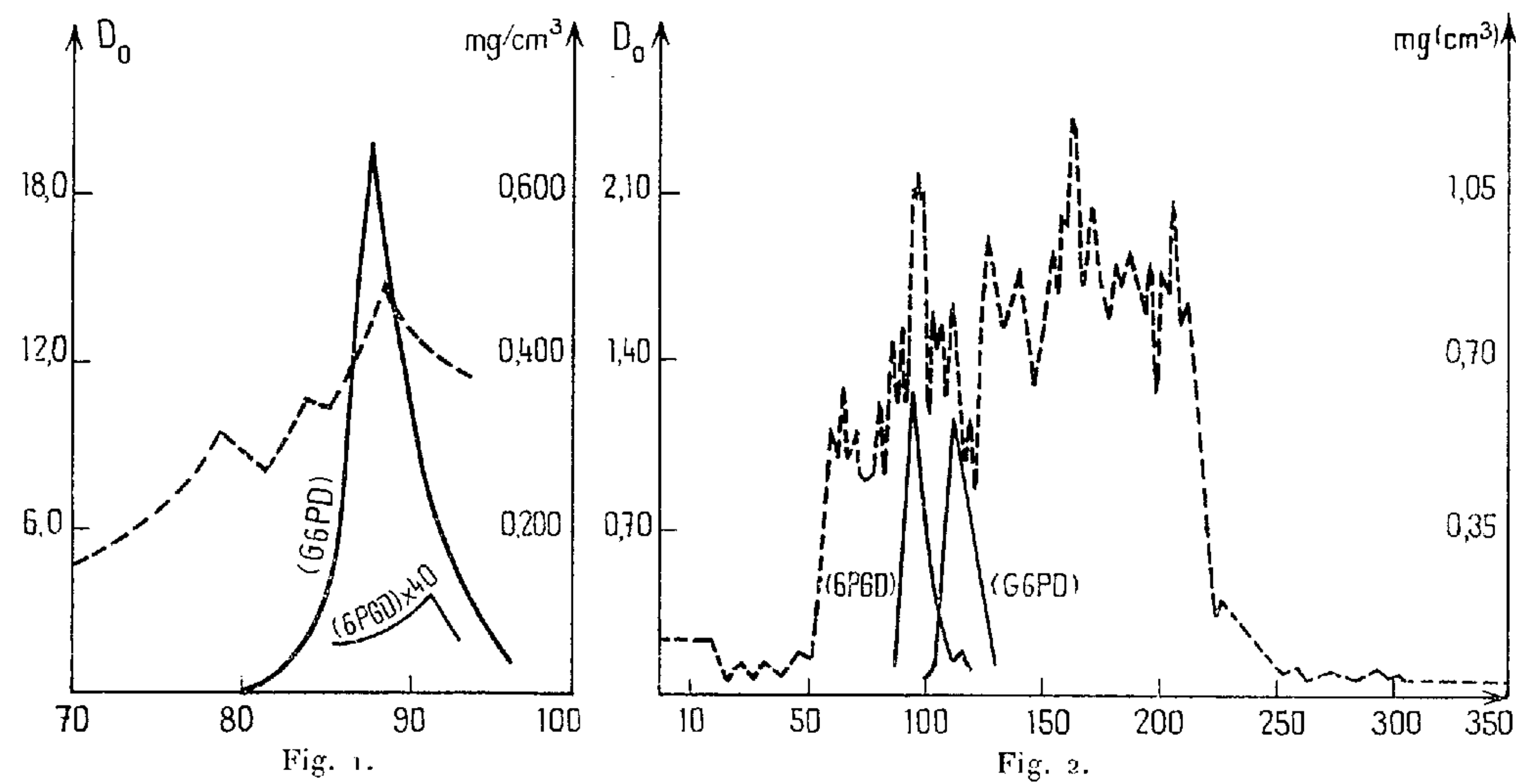


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Chromatographie sur DEAE d'un extrait purifié (gradient de 300 ml).

Fig. 2. — Chromatographie sur DEAE d'un extrait frais (gradient de 400 ml).

En abscisse, les numéros des tubes (chaque tube contient 1 ml d'éluat); en ordonnées :

— en trait plein, les activités absolues de G-6-PD et 6-PGD exprimées en variation de densité optique par minute et par millilitre d'éluat;

— en pointillé, la concentration en protéines exprimée en milligrammes par millilitre (méthode spectrophotométrique de Warburg et Christian à 260 et 280 mμ).

plus favorables à l'extraction de 6-PGD. Dans ces conditions, le rapport (I) est toujours très voisin de 1, dans les extraits frais.

TABLEAU II.

Fraction.	Volume (ml).	Unités (par ml).	Activité totale = U.	Protéines (mg/ml).	Activité spécifique.	Purification.	Rendement (%).
1. Extrait brut..........	500	4,0	2 000	32,0	0,125	–	–
2. Après élimination des acides nucléiques...	500	3,6	1 800	6,4	0,560	4,5	90
3. Fractionnement par SO_4Am_2...........	20	40,0	800	30	1,350	10,4	40
4. 1re adsorption sur gel de phosphate (surnageant).............	200	2,4	485	0,430	5,500	44	24
5. Éluat après 2e adsorption.......	120	3,6	430	0,190	19,000	150	22
6. Éluat DEAE (tubes 86 à 91).............	20	13,5	270	0,350	35,000	280	13,5

Nous avons complété la purification de G-6-PD ([1]). Le tableau II résume le processus adopté et les résultats obtenus. La fraction obtenue entre 60

et 70 % de saturation en sulfate d'ammonium est purifiée par adsorption sur gel de phosphate de calcium en deux opérations :

1° La solution contenant l'activité est amenée à pH 6,2 et adsorbée sur le gel. Après séparation le surnageant contient l'activité.

2° Ce surnageant est amené à pH 5,5 et adsorbé de nouveau. Le gel retient l'activité qu'on élue à pH 6,2. A ce stade la purification est de l'ordre de 150 fois. (La fraction 50 à 60 % de saturation en sulfate d'ammonium peut être amenée au même degré de purification par adsorption sur gel de phosphate, bien que les étapes soient légèrement différentes.

Le produit obtenu à ce stade a été chromatographié sur une colonne de DEAE. L'élution est obtenue par un gradient de NaCl dans du tampon Tris pH 7,5 ([4]), (*fig.* 1). Dans les fractions correspondant au pic, l'activité spécifique de G-6-PD est deux fois plus grande qu'avant chromatographie.

Au cours de cette purification l'activité totale de 6-PGD décroît très rapidement. Le rapport (I) devient très grand dans les fractions contenant G-6-PD. On ne retrouve pas d'activité 6-PGD en quantité notable dans les autres fractions.

Dans les préparations les plus purifiées de G-6-PD on retrouve toujours une petite activité 6-PGD. L'optimum de cette activité résiduelle est le même que celui de l'activité G-6-PD au cours des essais de séparation par chromatographie sur DEAE cellulose ainsi qu'au cours des essais de séparation des activités par électrophorèse sur gélose.

L'activité 6-PGD est très labile. Elle décroît très rapidement même dans les extraits bruts conservés à — 20°.

A cause de cette fragilité nous avons cherché à séparer rapidement les activités G-6-PD et 6-PGD par une chromatographie sur DEAE de l'extrait frais simplement dialysé contre une solution tampon de trihydroxy-aminométhane contenant de l'acétate de manganèse 5.10^{-3} M et du glycocolle 10^{-3} M; 5 ml d'extrait correspondant à 150 mg de protéines sont ainsi chromatographiés. La figure 2 montre les résultats obtenus. Dans ces conditions, nous récupérons la totalité des deux activités en deux pics voisins mais séparés. La purification moyenne obtenue par rapport à l'extrait brut est pour le pic de G-6-PD de 18 fois (1,75 U par milligramme de protéine), et pour le pic de 6-PGD de 13 fois (1,26 U par milligramme de protéine).

Si l'on réunit les fractions correspondant au maximum de 6-PGD et qu'on essaye de les conserver, on observe à nouveau que cette activité est très labile même à — 20°.

La chromatographie sur DEAE cellulose permet donc de montrer que les activités G-6-PD et 6-PGD sont pour l'essentiel portées par deux protéines enzymes séparables par cette méthode. La nature de l'activité 6-PGD résiduelle liée à G-6-PD reste à éclaircir.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) M. Marquet et R. Dedonder, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1090.

(2) B. L. Horecker et P. Z. Smyrniotis, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 371.

(3) R. Dedonder, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 75.

(4) D. B. Cowie, G. N. Cohen, E. T. Bolton et H. de Robichon-Szulmajster, *Biochim. Biophys. Acta*, 1959 (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mécanismes de la formation des alcools supérieurs au cours de la fermentation alcoolique.* Note de MM. **Émile Peynaud** (*) et **Guy Guimberteau**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On a longtemps attribué la formation constante des alcools supérieurs au cours de la fermentation alcoolique à la seule dégradation des acides aminés selon la réaction d'Ehrlich (désamination et décarboxylation amenant la formation d'un alcool possédant un atome de C de moins que l'acide aminé correspondant). Il est certain aujourd'hui que cette réaction ne peut expliquer qu'une faible partie de la formation des alcools supérieurs. L'assimilation azotée par les levures suit des voies multiples et les alcools supérieurs peuvent apparaître selon plusieurs mécanismes, en liaison ou non avec cette assimilation. Les présentes recherches ont pour but de saisir la diversité de ces mécanismes.

Nous utilisons pour déterminer les alcools supérieurs la réaction colorée obtenue par la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde en milieu sulfurique; les colorations pour les alcools isoamylique et isobutylique étant différentes, il est possible par des mesures d'absorption effectuées à deux longueurs d'onde (440 et 530 mμ) d'estimer avec une approximation suffisante les teneurs respectives de ces deux alcools en mélange (1). Lorsqu'on suit à l'aide de cette méthode la formation des alcools supérieurs en fonction du sucre fermenté, l'allure de la courbe obtenue confirme la pluralité des mécanismes. Si les levures ont seulement à leur disposition des sels ammoniacaux, la formation est progressive et presque proportionnelle au sucre fermenté. Par contre, si on leur offre seulement de la leucine, de l'isoleucine ou de la valine, les alcools supérieurs correspondants apparaissent surtout au début de la multiplication des levures, avec les premiers 20 à 30 g de sucre fermenté. Avec des milieux naturels, la courbe présente les deux aspects : après une montée rapide, elle se termine par une formation lente et continue, représentée par une droite.

Nous avons déterminé les taux des alcools isobutylique et isoamylique formés suivant l'acide aminé mis en œuvre. Le milieu de culture est une solution simple, sucrée à 100 g/l de saccharose, absolument dépourvue de substances azotées mais contenant tous les autres éléments et facteurs nécessaires aux doses optimums. On ensemence une souche de *Saccharomyces*

ellipsoideus en présence des divers acides aminés ajoutés un par un au milieu comme source unique d'azote. On peut classer les 22 aminoacides étudiés en trois catégories, suivant la production d'alcools supérieurs qu'ils permettent.

1° Acides aminés donnant une formation d'alcools supérieurs de l'ordre de 50 mg/l, dans les conditions de l'essai, plus élevée lorsque la quantité de sucre fermenté est plus importante. Il y a en moyenne autant d'alcool isobutylique que d'alcool isoamylique. Cette formation peut provenir directement de la molécule de sucre, en accord avec une hypothèse de Genevois ([2]). C'est le processus le plus vraisemblable car la courbe de formation est une droite. Trois molécules d'acétaldéhyde issues de la fermentation glycéropyruvique selon le schéma de Neuberg, pourraient conduire, par les stades acide acétique, acétone, aldéhyde β-méthylcrotonique, à une molécule d'alcool isoamylique. Les sources d'azote suivantes se classent dans cette catégorie : sels ammoniacaux, asparagine, acide aspartique, glutamine, acide glutamique, α-alanine, tryptophane, arginine, ornithine, tyrosine, phénylalanine. La proportion ainsi formée est généralement d'une millimolécule de chacun des deux alcools pour 180 à 200 g de sucre fermenté; elle est un peu plus faible avec la glutamine seule ou l'arginine. Il ne paraît pas techniquement possible à cause de cette formation de base d'abaisser dans une fermentation le taux de ces alcools à moins de 1 à 2 °/₀₀ de l'alcool éthylique; les milieux à base de glutamine ou d'arginine seules donnent le taux minimum d'huile de fusel.

2° Acides aminés (autres que la valine et les leucines) donnant des alcools supérieurs grâce à un phénomène de transamination. Dans les conditions expérimentales précédentes (utilisation par les levures de 150 à 200 mg d'azote par litre), on enregistre une formation supplémentaire de 100 mg/l d'alcools supérieurs; généralement les alcools ainsi formés sont constitués par un excès d'alcool isoamylique sur l'alcool isobutylique. Les acides aminés suivants se conduisent de la sorte : glycocolle, proline, histidine, méthionine, cystine, cystéine, sérine, thréonine. Le taux d'alcools supérieurs dépend de la quantité d'acides aminés mis en œuvre.

3° Acides aminés donnant directement des alcools supérieurs par la réaction d'Ehrlich; la quantité d'alcool isoamylique est proportionnelle aux taux de leucine et d'isoleucine et la quantité d'alcool isobutylique aux taux de la valine. Cependant une fraction seulement de ces acides aminés utilisés par les levures est transformée en alcools supérieurs. Dans les meilleures conditions, c'est-à-dire lorsqu'on offre aux levures uniquement cette source d'azote, cette fraction est de 80 % environ. De la fraction restante une partie est directement fixée et se retrouve dans les levures, une autre est transaminée, c'est-à-dire transformée en d'autres aminoacides.

En résumé, nos recherches démontrent que les alcools supérieurs d'un

produit fermenté ne sont formés que pour une part assez restreinte à partir de la leucine, de l'isoleucine et de la valine du milieu initial, selon la réaction d'Ehrlich; il y a une formation importante à partir des autres acides aminés et enfin une partie des alcools supérieurs provient directement de la molécule de sucre. Dans le cas de l'assimilation de la leucine, de l'isoleucine et de la valine par les levures, la désamination selon la réaction d'Ehrlich n'est pas non plus le seul processus et une proportion d'un cinquième de ces acides aminés est assimilée selon d'autres voies.

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) E. Peynaud et G. Guimberteau, *Ann. Falsif. Fraudes*, 51, 1958, p. 70.

(2) L. Genevois, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1954, p. 450.

(*Station agronomique et œnologique de Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du* pH *sur l'association et la dissociation des histones du placenta humain.* Note de Mlle **Luisa Hirschbein**, M. **Serge de Mende** et Mme **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les électrophorèses de l'histone totale du placenta, faites à différents pH, mettent en évidence un seul sommet à pH 4,8. A pH 6,8, 8,6 et 9,6, il apparaît 2 ou 3 sommets secondaires, selon le pH. Ces changements de l'état d'agrégation se font sans dénaturation de l'histone, puisque, après dialyse à pH 6,8 de solutions faites à pH 4,8 et 8,6, on retrouve la forme de la courbe obtenue directement à pH 6,8.

Nous avons montré dans une Note précédente (1), qu'on peut extraire du placenta humain une histone totale qui, par précipitations fractionnées, est séparée en deux composantes : l'une, qui précipite à pH 6,5 et l'autre, à pH 9. De plus, il nous a semblé que ces deux composantes n'étaient pas homogènes à l'électrophorèse, car les courbes ascendantes différaient des courbes descendantes (2).

Pour étudier le métabolisme de l'interaction des histones avec l'acide désoxyribonucléique (ADN), nous avons pensé qu'il était nécessaire de connaître la nature de leur hétérogénéité, en particulier par l'action de différents pH sur l'histone et sur la forme des courbes d'électrophorèse.

L'histone totale est obtenue par la technique déjà décrite (1), puis lyophilisée. Pour faire les électrophorèses avec l'appareil Kern, on dissout l'histone totale dans un tampon véronal sodique, dont le pH varie et la force ionique reste constante. On dialyse 12 h contre ce même tampon. Les résultats sont consignés dans le tableau I. Ils résument les expériences faites à pH 4,8; 6,8; 8,6 et 9,6.

On constate qu'à pH 4,8, l'histone semble être formée d'une seule composante, et de trois à pH 6,8; la plus rapide représentant 63 % de l'histone totale

et la moins rapide n'en représentant que 8 %. A pH 8,6, les mobilités diminuent; on se rapproche en effet du point isoélectrique; et une quatrième composante, un peu plus lente que la moins rapide à pH 6,8, apparaît. A pH 9,6, on ne retrouve plus que trois composantes, les vitesses des plus rapides ayant encore diminué.

TABLEAU I.

Électrophorèse de l'histone à différents pH.

pH.	μ (*).	Histone totale (%).
4,8	11,3	100
6,8	11,6	63
	9,8	29,7
	7,7	8,7
8,6	9,5	22
	8,2	54
	7,1	16
	5,8	7
9,6	7,9	20
	7,0	56
	5,8	24

(*) μ est exprimé en $cm^2\,V^{-1}/s^{-1}.10^5$ à + 3°C.

Ces résultats d'électrophorèse confirment ceux que nous avions obtenus après précipitation fractionnée et nous permettent d'affirmer que des produits d'agrégation se forment au fur et à mesure que le pH augmente.

Nous nous sommes demandé si ces composantes, qui apparaissent pendant l'électrophorèse à pH 6,8, 8,6 et 9,6, résultent d'une agrégation correspondant à une dénaturation ou à un phénomène réversible.

TABLEAU II.

Électrophorèse après dialyse à plusieurs pH.

pH 1re dialyse.	pH 2e dialyse.	μ (*).	Histone totale (%).
4,8	6,8	10,3	63
		9,3	27
		8,2	10
8,6	6,8	11,3	64
		10,4	28
		9,1	8
6,8	–	11,6	63
		9,8	29,7
		7,7	8,7

(*) μ est exprimé en $cm^2\,V^{-1}/s^{-1}.10^5$ à 3°C.

Nota. — Dans les conditions expérimentales utilisées (appareil dépourvu de thermostat), les valeurs obtenues pour les mobilités n'ont pas une précision supérieure à 10 %.

Pour celà, nous avons dialysé une solution d'histone totale contre des tampons de pH 4,8 et 8,6. Après la dialyse, une partie de la solution d'histone a été soumise directement à l'examen électrophorétique, tandis que le reste était dialysé de nouveau, mais contre un tampon de pH 6,8. C'est-à-dire que, partant d'un pH acide et d'un pH alcalin, nous sommes revenus à un pH voisin de la neutralité. Puis, nous avons fait les électrophorèses et comparé les résultats à ceux que donne un même échantillon d'histone dialysé directement à pH 6,8. Nos résultats sont consignés dans le tableau II.

Les chiffres du tableau II montrent que les deux solutions dialysées d'abord à pH 4,8 ou à pH 8,6, puis à pH 6,8, présentent à ce dernier pH trois sommets, les mêmes que ceux que nous obtenons directement à pH 6,8. Non seulement les mobilités des composantes, mais leurs proportions dans l'histone totale, sont semblables. Le pic unique obtenu à pH 4,8 s'est transformé en trois pics, et les quatre pics obtenus à pH 8,6 se sont, eux aussi, transformés en trois pics.

Ceci nous semble une preuve que l'association et la dissociation de l'histone du placenta humain se font sans dénaturation et que, sous l'influence de la concentration en ions hydrogène, une histone peut paraître simple ou plus ou moins complexe. Nous ne pensons pas qu'il faille, ici, faire intervenir un phénomène enzymatique ([3]), mais simplement un équilibre physicochimique qui nous paraît devoir jouer un rôle important dans les interactions entre les histones et les ADN, dans leur métabolisme et dans leur rôle physiologique.

([1]) L. Hirschbein et Y. Khouvine, *Comptes rendus*, 254, 1957, p. 517.
([2]) L. Colobert et S. de Mende, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 206.
([3]) Communication personnelle de M. le Professeur J. A. V. Butler.

(*Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéides.*
École pratique des Hautes Études, 13, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

PHARMACOLOGIE. — *Étude spectrophotométrique des sulfamides hypoglycémiants dans l'ultraviolet.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **René Crockett**, présentée par M. René Fabre.

L'absorption des sulfamides dans l'ultraviolet est influencée par les substituants du noyau aromatique et par ceux du groupement SO_2NH_2. Les résultats expérimentaux fournis par huit composés sont exposés et discutés.

Les relations entre la structure et le spectre d'absorption dans l'ultraviolet des sulfamides hypoglycémiants et de leurs dérivés permettent de différencier les groupes chimiques auxquels ils appartiennent. Notre but est de montrer leur intérêt analytique.

Voici les constantes d'absorption que nous avons établies :

Composés (*)	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$E_{1\%}^{1\,cm}\,\lambda_{max}$	570	690	498	610	598	1 100	825	540 775
$\varepsilon\lambda_{max}$	8 950	11 890	12 800	18 300	16 530	18 920	21 120	16 850 24 180

(*) Les numéros désignant les composés étudiés correspondent à ceux mentionnés sur les courbes 1 et 2.

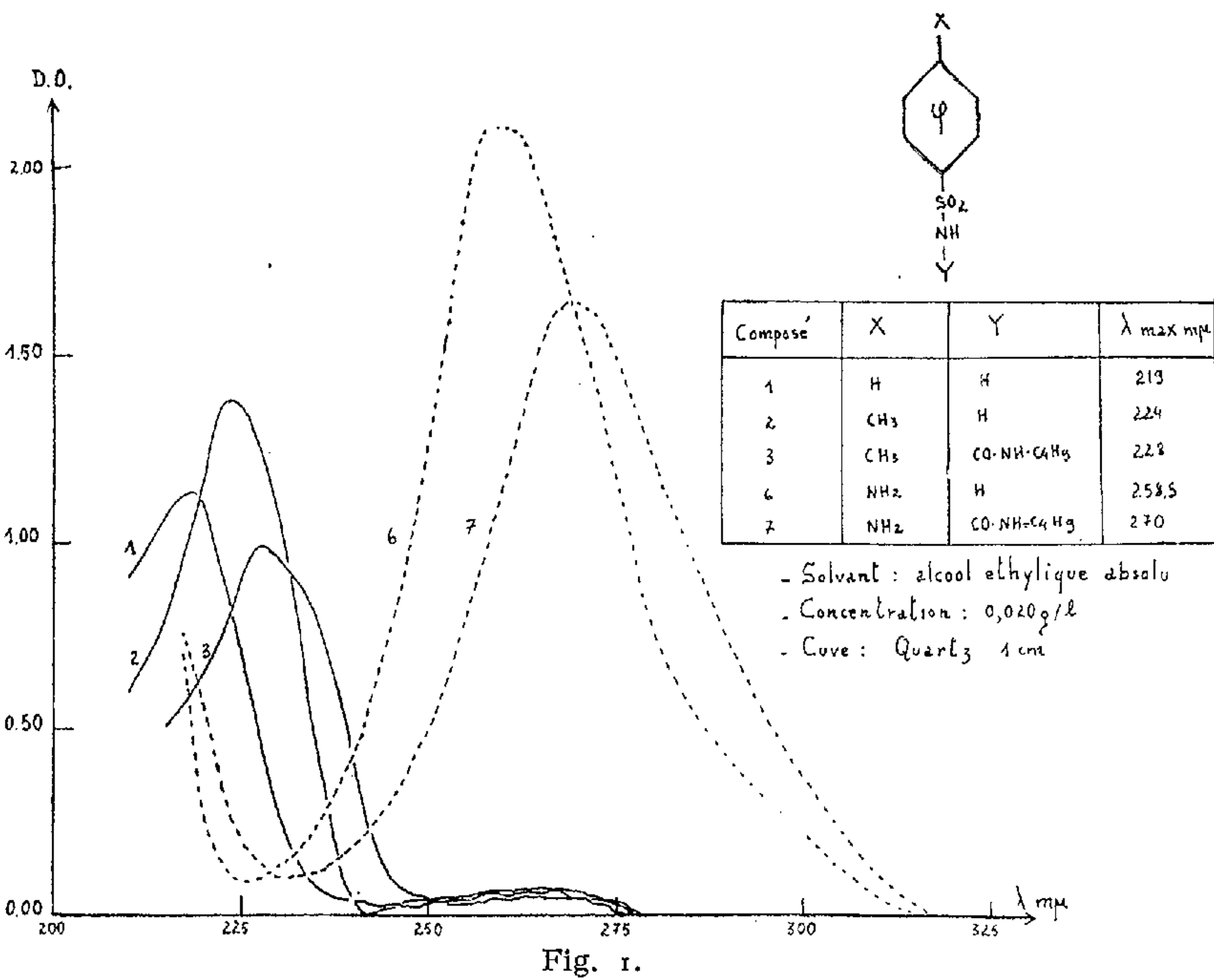


Fig. 1.

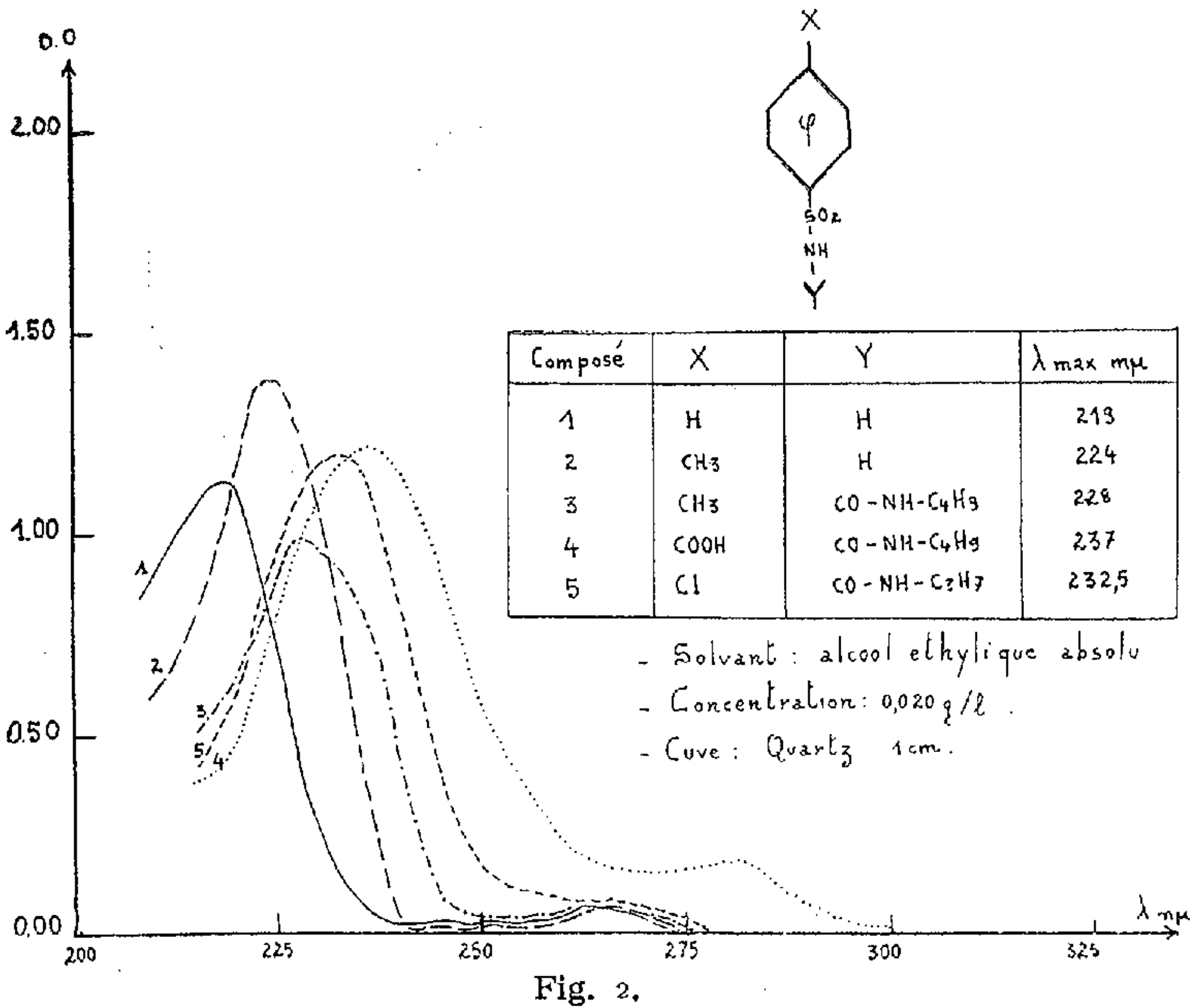


Fig. 2.

Les spectres d'absorption sont représentés par les courbes 1, 2, 3 et 4. Deux photomètres, Leres et Unicam, ont été utilisés.

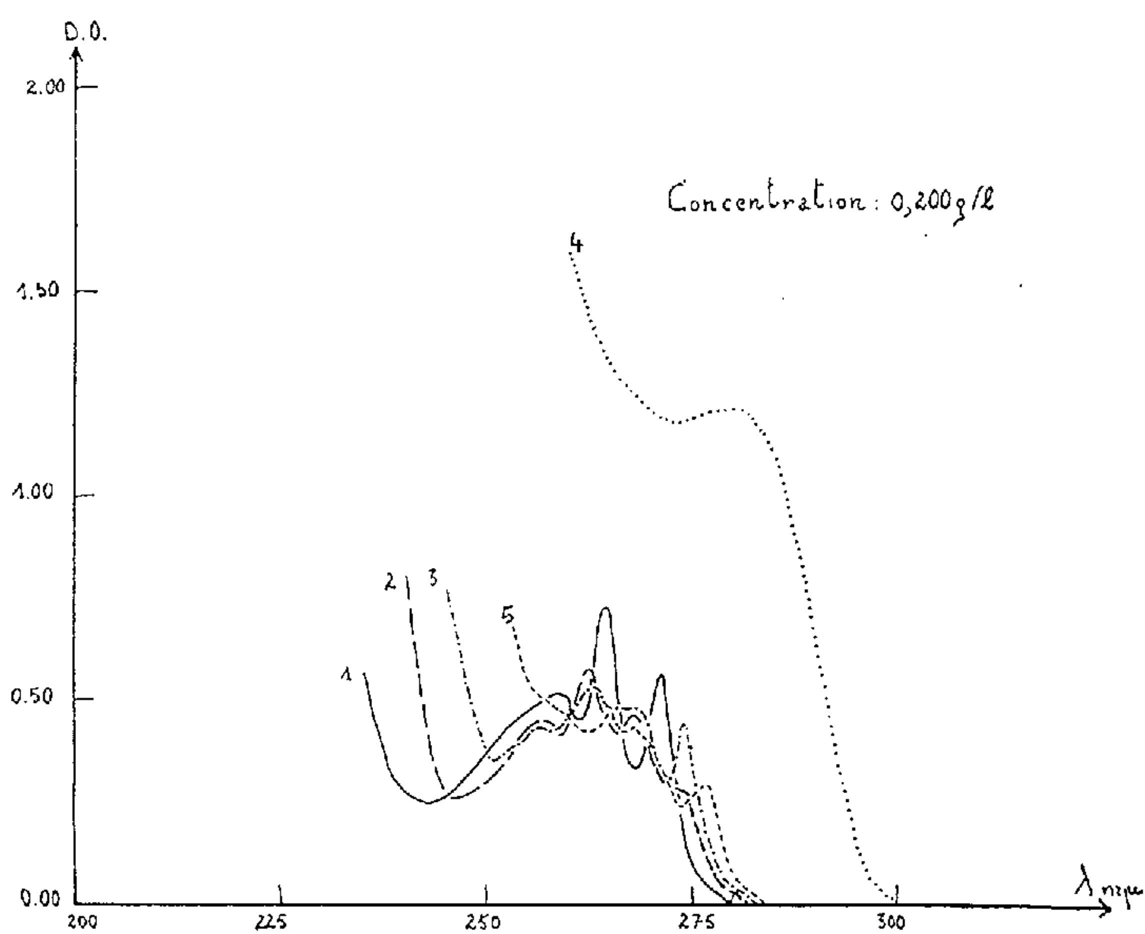


Fig. 3.

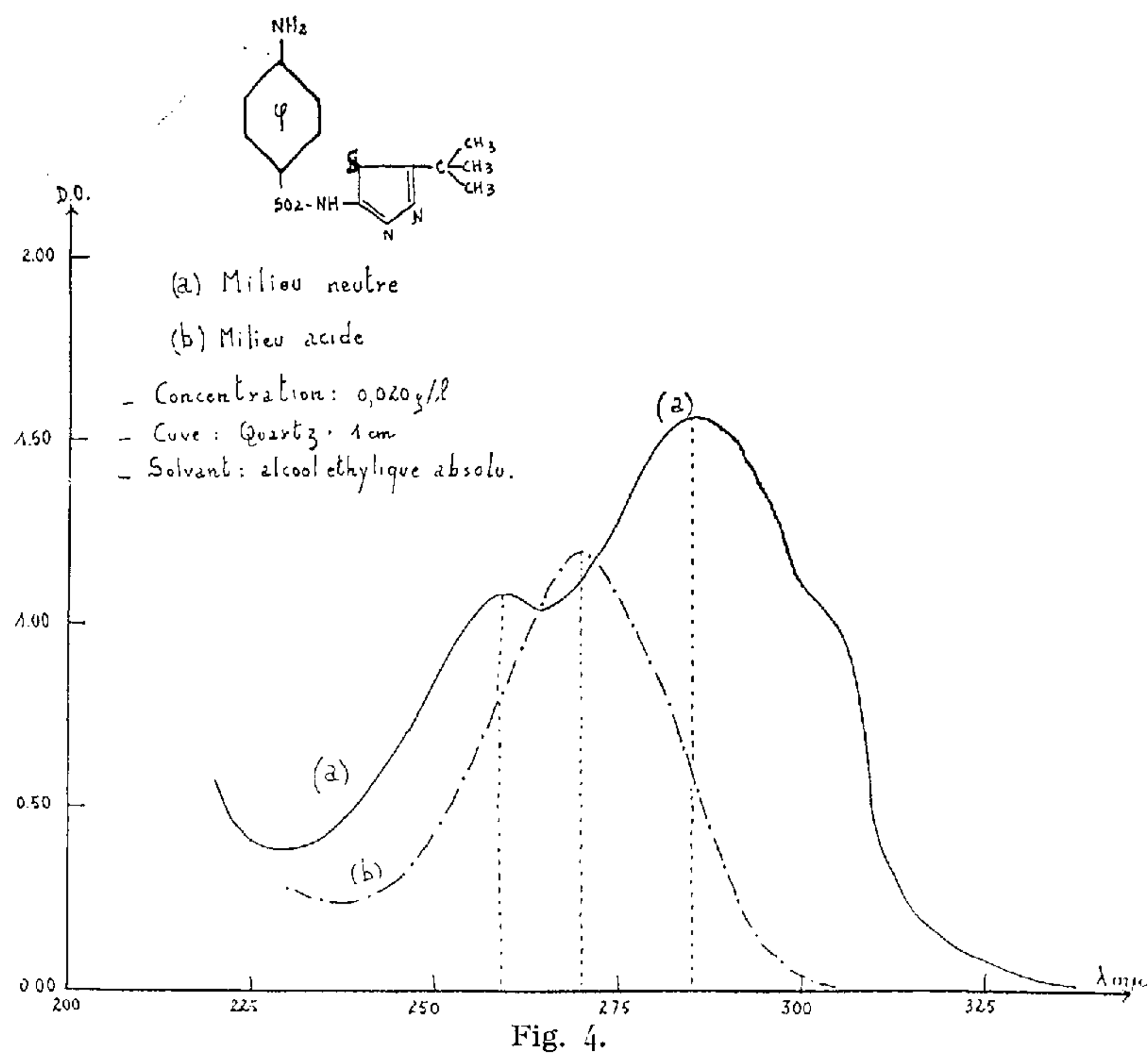


Fig. 4.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — 1° *Influence du groupement en para par rapport à* SO_2NH_2. — *a. p-aminosulfonamides et p-méthylsulfonamides.* —

Les différences notées sur les courbes 1 sont aisément interprétées dans le cadre des formules de résonance attribuées aux composés étudiés ([1]), ([5]), ([6]), ([7]), ([8]).

b. Sulfonamides non p-aminés. — Les courbes 2 montrent, par rapport au benzènesulfonamide, un léger effet bathochrome, dû probablement à la double substitution du noyau et du groupement SO_2NH_2, pour les composés 3, 4 et 5. Les mesures effectuées à des concentrations supérieures permettent de différencier nettement le derivé carboxylé dont l'absorption à 280 mμ n'est pas négligeable ($E^{1\,cm}_{1\%} = 60$; $\varepsilon = 1\,800$) (courbes 3).

2° *Influence des substituants de* SO_2NH_2. — *a.* Les maximums sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde.

b. Le dérivé thiadiazolique présente deux maximums d'absorption, l'un à 259 mμ, l'autre à 285 mμ, que l'étude spectrophotométrique en milieu acide permet, d'après les théories de la résonance, d'attribuer, le premier au reste sulfanilamide, le second au noyau thiadiazolique (courbes 4).

3° *Applications analytiques.* — Une étude analytique très simple permet de différencier ces sulfamides :

1° Maximum d'absorption : ~ 260 mμ; *sulfamide p.aminé.*

a. un seul maximum : $255\text{ m}\mu < \lambda_{max.} < 275\text{ m}\mu$; *p.aminosulfonamide non hétérocyclique* (alkylurée par exemple).

b. deux maximums d'absorption : $\lambda_{1\,max.} \sim 260\text{ m}\mu$; $\lambda_{2\,max.} \sim 280\text{ m}\mu$; *p.aminosulfonamide hétérocyclique* (alkythiadiazolique par exemple).

2° Maximum d'absorption : ~ 230 mμ; *sulfamide non p.aminé.*

(*) Séance du 2 février 1959.

([1]) W. D. Kumler et L. A. Strait, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2349-2354.
([2]) A. Maschka, M. Stein et W. Trauer, *Monatsh.*, 84, 1953, p. 1071-1083.
([3]) H. Spingler et F. Kaiser, *Arzneimittel Forsch.*, 6, 1956, p. 393-394.
([4]) A. A. Forist, W. L. Miller, J. Krake et W. A. Struck, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 180-183.
([5]) Bury, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2115.
([6]) Lewis et Calvin, *Chem. Rev.*, 25, 1939, p. 273.
([7]) Sklar, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 669.
([8]) L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 25, 1939, p. 557.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.*)

La séance est levée à 15 h 35 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1959.

(*suite*).

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. *Mesures électriques et telluriques sur le grand glacier d'Aletsch*, par Colette Lefèvre, P. Albertinoli, Albert Bauer, André Blum, L. Cagniard, Hugo Fournier, in *Annales de géophysique*, Tome 13, nº 1, 1957; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Lipides et froid*, par Jean Rivolier, in Bulletin de la Société scientifique d'hygiène alimentaire *L'Alimentation et la Vie*, vol. 44, nºs 7 à 9 de 1956; 1 fasc. 24 cm.

Id. *Effets modelants du vent sur les particules de neige de Terre Adélie*, par André Cayeux, in *C. R. des Séances de la Société géologique de France*, 1957; 1 fasc. 21,5 cm.

Id. *Expédition internationale glaciologique au Groenland* (1958-1959). *Mesures de géodésie sur l'Inlandsis groenlandais*, par Heinrich Lichte, in *Zeitschrift für Vermessungswesen*, 82, 1957, Heft 1, 2 und 3; 1 fasc. 24,5 cm.

Id. *Accidents dus au froid*, par Jean Rivolier, in *Enyclopédie médico-chirurgicale*, 1957; 1 fasc. 31 cm.

Id. *Accidents dus au froid. Bibliographie*, par Jean Rivolier; 1 fasc. multicopié, s. d. 27 cm.

Id. *La survie et le secours en montagne*, par Jean Rivolier, in *Concours médical*, nº 31, 1957; 1 fasc. 27 cm.

Id. Résultats scientifiques nº III.2. *Contribution à la connaissance du Vatnajökull-Islande*, par Albert Bauer, in *Jökull*, 5. AR, 1955 et 6. AR, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Id. *Dinoflagellés et Tintinnides de la Terre Adélie*, par E. Balech. Extrait de *Vie et Milieu*, tome VIII, nº 4, 1957; 1 fasc. 21 cm.

Id. *Souveraineté sur l'Antarctique*, par J.-F. Da Costa. Paris, Librairie générale de droit et de Jurisprudence, 1958; 1 vol. 27 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 FÉVRIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. É.-G. BARRILLON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des limites d'inflammabilité des mélanges gazeux.* Note de MM. **René Fabre** et **Marcel Chaigneau.**

L'utilisation croissante des gaz naturels a nécessité l'étude de leurs propriétés toxiques et physicochimiques. Parmi celles-ci, les limites d'inflammabilité présentent un grand intérêt car elles conditionnent les mesures de sécurité à prendre lors de leur emploi.

Ayant eu à établir les limites d'inflammabilité de tels mélanges gazeux particulièrement riches en méthane et contenant ou non de l'hydrogène sulfuré, nous avons fait quelques observations qu'il nous a paru utile de relater en vue de préciser les conditions expérimentales à suivre pour obtenir des résultats constants.

Les travaux effectués antérieurement sur le mélange méthane-air ont abouti, en effet, à des valeurs fort divergentes, en particulier pour la limite inférieure d'inflammabilité selon, les méthodes et les appareils employés : nature, forme et dimensions du récipient; inflammation au moyen de l'étincelle électrique, d'un fil métallique incandescent ou d'une flamme, sens de propagation de la flamme (ascendante, descendante ou horizontale); nature et forme des électrodes; état hygrométrique, température et pression du mélange gazeux, etc. Citons, entre autres, les valeurs obtenues par divers auteurs, pour le méthane 6,3-6,7 (1), 5,8 (2), 6,0 (3), 3,20-3,67 (4), 2,5 (5).

L'appareil qui nous a servi est un eudiomètre cylindrique en verre Pyrex ayant 2 cm de diamètre intérieur, muni, à sa partie supérieure, d'électrodes de platine (0,6 mm de diamètre) à écartement variable. Tous les essais ont été pratiqués à 22-24°, sous une pression voisine de 750 mm de mercure et en absence de vapeur d'eau. Le courant continu a été choisi de préfé-

rence au courant alternatif car, à puissance égale, ce dernier est beaucoup moins efficace [6].

Dans tous les cas, nous avons introduit, dans l'eudiomètre, un volume du mélange gazeux de l'ordre de 2 ml. L'échantillon n'a servi que pour un seul essai, c'est-à-dire qu'il était rejeté aussitôt après celui-ci, s'il était négatif, sans que soit tenté une nouvelle expérience d'inflammabilité. De la sorte, on évitait d'opérer sur des gaz ionisés, ou pouvant contenir des radicaux libres dont la formation, sous l'influence de l'étincelle électrique, a été démontrée par MM. Letort et Duval [7] en utilisant le test au miroir de tellure de Paneth. De plus, lorsque l'essai était positif, il n'a été tenu compte que de l'inflammabilité produite par la première étincelle, pour les mêmes raisons.

Les résultats mentionnés dans cette Note se rapportent à un gaz naturel expérimenté avant et après épuration [8]. L'épuration provoque essentiellement la séparation de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride carbonique du mélange gazeux naturel; ce qui donne, pour le gaz épuré, une concentration de 95,4 % en méthane.

Si l'on désigne respectivement par L_i et L_s les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité dans l'air, les résultats obtenus avec une étincelle de 8 mm de longueur sont les suivants :

			Calculé.	
	L_i.	L_s.	L_i.	L_s.
Gaz naturel............	6,7	12,2	5,64	12,4
Gaz épuré.............	5,5	12,0	5,51	12,1

L'examen des limites inférieures, d'une part trouvées, d'autre part calculées selon la loi d'additivité de Le Chatelier, révèle un écart sensible dans le cas du gaz naturel. Nous avons recherché la cause de cette différence et pour cela, nous avons déterminé L_i et L_s des mélanges suivants :

gaz épuré + anhydride carbonique;

hydrogène sulfuré + anhydride carbonique;

gaz épuré + hydrogène sulfuré.

Ce dernier mélange, pour une proportion d'environ 17,5 % en H_2S correspondrait sensiblement au gaz naturel expérimenté qui serait seulement privé de l'anhydride carbonique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-après.

On voit donc que l'anhydride carbonique inhibe l'inflammation du gaz épuré et de l'hydrogène sulfuré à partir des concentrations respectives de 71 et de 77 % dans le mélange combustible, ceci correspond à des teneurs de 17 et de 25 % d'anhydride carbonique dans les mélanges de gaz épuré ou d'hydrogène sulfuré avec l'air.

En ne tenant compte que de la présence de l'anhydride carbonique dans le gaz naturel, l'examen des tableaux I et II permet tout au plus d'expli-

quer une élévation de L_i de l'ordre de 0,3, correspondant au mélange : $H_2S = 60\ \% + CO_2 = 40\ \%$. Par contre, les résultats consignés dans le

TABLEAU I.

Gaz épuré + anhydride carbonique (*).

Composition du mélange combustible.		Trouvé.	
Gaz épuré (%).	CO_2 (%).	L_i.	L_s.
100	–	5,5	12,0
90	10	5,5	12,0
80	20	5,6	11,8
66,6	33,3	5,7	11,2
50	50	5,9	9,8
33,3	66,6	6,4	8,0
30	70	6,9	7,2
29	71	–	–

(*) L_i et L_s correspondent au pourcentage de gaz épuré dans le mélange : gaz épuré + anhydride carbonique + air.

TABLEAU II.

Hydrogène sulfuré + anhydride carbonique (*).

Composition du mélange combustible.		Trouvé.	
H_2S (%).	CO_2 (%).	L_i.	L_s.
100	–	6,2	22,5
80	20	6,3	21,0
60	40	6,4	17,0
55	45	6,6	15,8
50	50	6,7	14,5
40	60	6,8	12,0
25	75	7,5	8,0
23	77	–	–

(*) L_i et L_s correspondent au pourcentage de H_2S dans le mélange : $H_2S + CO_2 +$ air.

TABLEAU III.

Gaz épuré + hydrogène sulfuré.

Composition du mélange combustible.		Trouvé.		Calculé.	
Gaz épuré (%).	H_2S (%).	L_i.	L_s.	L_i.	L_s.
0	100	6,2	22,5	–	–
25	75	7,0	20,0	6,01	18,43
50	50	7,2	15,9	5,83	15,65
75	25	6,9	13,4	5,66	13,69
82,5	17,5	6,6	12,9	5,61	13,08
100	0	5,5	12,0	5,51	–

tableau III montrent que le mélange des hydrocarbures constituant le gaz épuré et de l'hydrogène sulfuré présente une augmentation de L_i d'environ 17,6 % par rapport à la limite calculée, pour des proportions correspondant à celles de ces composés dans le gaz naturel (gaz épuré 82,5 % + H_2S 17,5 %). Cette constatation est en accord avec les résultats de A. G. White concernant les mélanges de méthane et d'hydrogène sulfuré dans l'air (9).

En conclusion. — 1° L'inflammabilité par explosion dans l'air du gaz naturel est comprise entre 6,7 et 12,2 %, celle du gaz épuré a pour limites 5,5 et 12,0 %.

2° On peut considérer que la présence de l'hydrogène sulfuré (15 %) dans le gaz naturel étudié suffit à expliquer l'élévation de la limite inférieure d'inflammabilité par rapport à la valeur déduite de l'application de la loi de Le Chatelier.

3° Cette étude nous a permis de déterminer un seuil d'inflammabilité des mélanges : gaz + air + anhydride carbonique. A partir de ce seuil une quantité d'anhydride carbonique égale ou supérieure à 17,0 % dans le cas du gaz épuré et à 25 % pour l'hydrogène sulfuré, entraîne l'ininflammabilité du mélange avec l'air, quelle que soit la proportion du gaz combustible qu'il renferme.

4° La présence de l'hydrogène sulfuré dans un mélange gazeux ne permet pas de fixer la limite inférieure d'inflammabilité par application de la loi de Le Chatelier. Il est nécessaire d'avoir recours à une détermination expérimentale.

(1) H. DAVY, *Collected Works*, 6, 1839-1840, p. 24.

(2) J. J. COQUILLON, *Comptes rendus*, **83**, 1876, p. 709.

(3) H. LE CHATELIER et O. BOUDOUARD, *Comptes rendus*, **126**, 1898, p. 1344 et 1510; E. MALLARD et H. LE CHATELIER, *Ann. Mines*, 4, 1883, p. 274.

(4) N. TECLU, *J. prakt. Chem.*, 75, 1907, p. 212-213.

(5) E. P. PERMAN, *Nature*, 87, 1911, p. 416.

(6) W. M. THORNTON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 90, 1914, p. 272-297.

(7) *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 452.

(8) Gaz en provenance de Lacq et dont nous rappelons la composition. *Gaz naturel :* méthane, 69,54; éthane, 3,10; propane, 1,05; butane, 0,50; hydrocarbures en C_5 et C_{5+}, 0,48; H_2S, 15,12; CO_2, 10,0; thiols, 0,02; N_2 et indéterminés, 0,19. *Gaz épuré :* méthane, 95,4; éthane, 3,9; propane, 0,6: N_2 et indéterminés 0,1 (L. BINET, R. FABRE et M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1857).

(9) *J. Chem. Soc.*, **127**, 1925, p. 48-61.

(Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.)

PÉTROGRAPHIE. — *Remarques sur les déterminations d'âge des minéraux et des roches à l'aide de minéraux radiogéniques.* Note de MM. **René Perrin** et **Marcel Roubault.**

Les auteurs ont attiré l'attention sur le fait que la validité de déterminations d'âge des minéraux, à l'aide d'éléments radiogéniques, était subordonnée à deux conditions :

1° Aucune quantité des éléments radiogéniques, les isotopes du plomb par exemple, ne doit avoir été présente dans le minéral lors de sa formation;

2° Aucun apport ni perte d'éléments radiogéniques n'a dû affecter le minéral au cours de son existence ultérieure, en particulier du fait de l'altération.

Prenons l'exemple des zircons, de leurs ^{235}U et ^{238}U et des Pb radiogéniques 207 et 206.

Si au cours des temps géologiques, il n'y avait jamais eu séparation des uraniums parents et des plombs radiogéniques, les mesures d'âge devraient toujours conduire à un même âge au moins égal à celui de la Terre. On sait qu'il n'en est pas ainsi et qu'il existe des différences très grandes.

Les cristaux de zircons sur lesquels portent les mesures ont été formés lors d'un métamorphisme ou d'une granitisation. On admet implicitement dans les déterminations d'âge que la première condition indiquée ci-dessus a été remplie, à savoir qu'aucun Pb radiogénique antérieurement formé n'a été incorporé, à ce moment-là, dans les cristaux de zircons.

Il y aurait cependant une deuxième hypothèse susceptible d'expliquer les différences des âges mesurés : le métamorphisme ou la granitisation ont transformé des terrains, dont une part importante au moins était détritique; ces terrains, qui contenaient de l'uranium sous une forme indéterminée, ont été soumis à des altérations et des lessivages, et ceux-ci ont pu conduire à une certaine séparation entre les Pb et les U, séparation ainsi antérieure à la formation des cristaux de zircons. Ceux-ci auraient incorporé dans leur réseau aussi bien les plombs radiogéniques que les uraniums résiduaires. L'âge mesuré résulterait ainsi de l'addition d'un effet d'altération antérieure à la formation du cristal et de l'effet de la désintégration ultérieure des U du zircon.

Mais il semble, d'après des auteurs, en particulier Phair et Levine [1], que l'U est affecté par les lessivations beaucoup plus intensément que les Pb. S'il en est ainsi, le résultat d'une lessivation antérieure dans les terrains détritiques aurait dû être d'augmenter le rapport Pb radiogéniques/uraniums et de conduire ainsi, *a priori*, à une estimation d'âge supérieure à celle de la Terre. Ce n'est point le cas.

Ces remarques légitiment la conclusion que la cause dominante des différences des âges mesurés réside dans le fait que lors de la formation des zircons, les U seuls se sont incorporés dans leur réseau, à l'exclusion des Pb. Ceci signifie que, lors des diffusions qui se sont inévitablement produites pour aboutir à la formation des nouveaux cristaux de zircon, les uraniums ont diffusé vers ces cristaux (peut-être d'ailleurs pas en totalité, puisque des minéraux, comme la biotite et autres, peuvent également en contenir). Les uraniums ont dû diffuser parallèlement, en proportions égales, puisque le rapport $^{235}U/^{238}U$ apparaît être sensiblement constant dans les divers minéraux.

Quant aux plombs radiogéniques, qui résultaient de la désintégration antérieure des U et qui n'ont, certes, pas été détruits, il faut admettre dès lors qu'ils ont diffusé ailleurs, soit pour s'intégrer dans d'autres minéraux, car de nombreux minéraux contiennent des traces de plomb, soit dans des galènes. On sait que les galènes contiennent, outre le ^{204}Pb, les isotopes 206, 207, et également le 208, plomb radiogénique issu du thorium.

La constatation que ^{235}U et ^{238}U ont diffusé parallèlement en proportions rend vraisemblable l'hypothèse qu'il en a été de même des divers Pb radiogéniques. Il est possible qu'ils soient venus ainsi se concentrer dans des galènes avec du ^{204}Pb, contenant, ou non, lui-même des isotopes. Y a-t-il là une explication, au moins partielle, des fameux plombs anormaux (anomalous leads) dont l'âge mesuré est en désaccord avec l'observation géologique ?

A propos de tels plombs, Russel et Farquhar [2] admettent d'ailleurs qu'il y a eu addition dans les galènes de proportions anormales de plombs radiogéniques provenant des roches environnantes. La question mérite d'être approfondie.

Nous croyons devoir faire une deuxième remarque : Les méthodes chronologiques basées sur cette séparation des U et des Pb ne peuvent que déterminer l'âge de la formation du cristal de zircon sur lequel est faite la mesure. En induire l'âge de la roche en son faciès actuel entraîne l'hypothèse que le cristal de zircon ne préexistait pas dans la roche antérieure, avant le dernier métamorphisme ou la dernière granitisation. Peut-on toujours l'affirmer ? d'autant plus que, rappelons-le, le zircon apparaît toujours dans les granites comme le premier minéral formé. En principe donc, ces méthodes ne peuvent donner de façon indubitable qu'un âge maximum de la roche étudiée.

Seule l'observation géologique peut permettre ou d'affirmer ou de présumer, tout au moins, que la formation des zircons est bien contemporaine du métamorphisme ou de la granitisation qui a donné à la roche son faciès actuel, et non point antérieure.

Il est clair, pour nous, que préciser l'âge exact, en particulier des granites

ou gneiss, à l'aide des zircons, suppose parallèlement une étude géologique indiscutable. Il importe, quand on utilise des méthodes de mesure, d'en connaître les limites, les conditions de validité, sinon on risque d'en tirer des conclusions hâtives, ce qui est dangereux car celles-ci peuvent être de grande portée géologique.

(1) G. PHAIR et H. LEVINE, *Notes on the differential leacking of uranium, radium and lead from pitchblende in* H_2SO_4 *solution* (*U. S. Geological Survey*, Preliminary Report, septembre 1952).

(2) R. D. RUSSELL et R. M. FARQUHAR, *Trans. Amer. Geophys. Union*, **38**, n° 4, 1957, p. 557-565.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équation de la chaleur et polynomes d'Hermite.* Note (*) de M. **JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET.**

1. On sait, depuis longtemps, que les polynomes d'Hermite, définis par

$$\exp\left(hx - \frac{h^2}{2}\right) = \sum_0^{+\infty} \frac{h^n}{n!} \mathrm{H}_n(x), \tag{1}$$

ont un lien étroit avec l'équation de la chaleur :

$$u_t = u_{xx}, \tag{2}$$

puisque, c'est Ch. Hermite (1), lui-même, qui a noté que le polynome

$$\mathrm{K}_n(x, t) = (i\sqrt{2t})^n \mathrm{H}_n\left(\frac{x}{i\sqrt{2t}}\right)$$

est une intégrale de (2). Or, on constate que les polynomes d'Hermite ont pratiquement disparu des travaux contemporains, qui ont renouvelé la théorie de l'équation de la chaleur; ne se prive-t-on pas ainsi d'un précieux instrument de travail? Le groupe de transformations T_t lié à (2) occupe une place prépondérante dans de nombreuses recherches; nous voudrions attirer l'attention sur le rôle que pourraient jouer les polynomes K_n, en liaison, précisément avec ce groupe. Nous partons de cette remarque élémentaire : l'application $x^n \to \mathrm{K}_n(x, t)$ définit un groupe abélien de transformations T_t, opérant dans l'ensemble $\mathfrak{T}$ des polynomes en x (à coefficients réels); en plongeant $\mathfrak{T}$ dans un espace vectoriel topologique $\mathcal{F}$, où $\mathfrak{T}$ soit dense et auquel T_t puisse être prolongée, on obtient (pour chaque choix de $\mathcal{F}$) une classe d'intégrales de (2).

2. Rappelons d'abord quelques formules élémentaires :

$$(3) \qquad \exp(\alpha x + \alpha^2 t) = \sum_{0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{n!} K_n(x, t),$$

$$(4) \qquad K_n(x, t) = \sum_{0}^{\nu} \frac{n!}{(n-2j)!\,j!} x^{n-2j} t^j \qquad \left(\nu = \frac{n}{2} \text{ ou } \frac{n-1}{2}\right),$$

$$(5) \qquad \frac{\partial^{j+k}}{\partial x^j \partial t^k} K_n(x, t) = \frac{n!}{(n-j-2k)!} K_{n-j-2k}(x, t),$$

$$(6) \qquad |K_n(x, t)| \leqq K_n(|x|, |t|) \leqq K_n(a, \theta)$$

sur le rectangle $R(a, \theta)$: $|x| \leqq a$, $|t| \leqq \theta$. Nous utiliserons aussi ([2]) :

$$(7) \qquad (1 - 4\alpha^2 t^2)^{-\frac{1}{2}} \exp \frac{\alpha x^2}{1 - 2\alpha t} = \sum_{0}^{+\infty} \frac{\alpha^n}{n!} K_n(x, t)^2, \qquad |2\alpha t| < 1;$$

d'où, par le théorème de Cauchy-Hadamard :

$$(8) \qquad \limsup_{n \to +\infty} \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} K_n(x, t) \right|^{\frac{1}{n}} = \sqrt{2|t|}.$$

Enfin, nous établirons la formule, que nous croyons nouvelle,

$$(9) \qquad \lim_{n \to +\infty} \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} K_n(|x|, |t|) \right|^{\frac{1}{n}} = \sqrt{2|t|};$$

en effet [le terme de gauche résultant de (4) et celui de droite étant la borne de Cauchy pour le coefficient de α^n dans (3)], on a

$$\frac{\sqrt{n!}}{\nu!} |x|^{n-2\nu} |t|^{\nu} \leqq \frac{1}{\sqrt{n!}} K_n(|x|, |t|) \leqq \frac{\sqrt{n!}}{R_n^n} \exp(R_n |x| + R_n^2 |t|)$$

où

$$R_n = \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{2|t|}} \sqrt{1 + \frac{x^2}{8n|t|}} - \frac{|x|}{4|t|}$$

est la valeur de R, qui rend minima la borne de Cauchy pour n donné. Un calcul élémentaire montre ensuite que la puissance $1 : n$ des deux membres extrêmes tend vers $\sqrt{2|t|}$.

3. Les transformations T_t, définies sur $\mathfrak{X}$ par

$$(10) \qquad T_t x^n = K_n(x, t) \qquad (-\infty < t < +\infty),$$

constituent un groupe, car

$$T_{t+s} x^n = K_n(x, t+s) = \sum_{0}^{\nu} \frac{n!}{(n-2j)!\,j!} s^j K_{n-2j}(x, t) = T_t(T_s x^n),$$

et, comme $K_n(x, t+s) = K_n(x, s+t)$, ce groupe est abélien; $\mathfrak{T}$ est contenu dans l'espace vectoriel $\mathcal{E}$ des fonctions entières (à coefficients réels) :

$$(11) \qquad f(x) = \sum_0^{+\infty} A_n x^n, \qquad \lim_{n \to +\infty} |A_n|^{\frac{1}{n}} = 0;$$

on sait définir sur $\mathcal{E}$ des topologies telles que $\mathfrak{T}$ soit dense, par exemple, en utilisant la métrique due à M. Fréchet ([3]); écrivons formellement

$$(12) \qquad T_t f(x) = \sum_0^{+\infty} A_n K_n(x, t), \qquad f(x) \in \mathcal{E};$$

il s'agit de choisir une partie $\mathcal{F}$ de $\mathcal{E}$, sur laquelle on puisse donner un sens à cette expression, définissant ainsi l'extension de T_t de $\mathfrak{T}$ à $\mathcal{F}$; bien entendu le choix de $\mathcal{F}$ n'est pas unique; en voici un, à titre de premier exemple. Nous prendrons $\mathcal{F} = \bigcup_\tau \mathcal{F}_\tau$, où (pour un τ tel que $0 < \tau \leq +\infty$) $\mathcal{F}_\tau$ est l'ensemble des $f(x) \in \mathcal{E}$, telles que

$$(13) \qquad \limsup_{n \to +\infty} |\sqrt{n!}\, A_n|^{\frac{1}{n}} = \frac{1}{\sqrt{2\tau}};$$

Théorème I. — $f(x) \in \mathcal{F}_\tau \Rightarrow T_t f(x) \in \mathcal{F}_{\tau - t}$, *pour* $|t| < \tau$.

En effet, si $|t| < \tau$, (8) et (13) impliquent la convergence absolue de (12); en outre, en vertu de (9) et (13) la série à termes positifs :

$$(14) \qquad \sum_0^{+\infty} |A_n| K_n(|x|, |t|)$$

est convergente; on peut donc réarranger (12) :

$$(15) \qquad T_t f(x) = \sum_0^{+\infty} A_n(t) x^n, \qquad A_n(t) = \sum_0^{+\infty} \frac{(n+2j)!}{n!\, j!} A_{n+2j} t^j.$$

Or, pour $n \geq N(\varepsilon)$:

$$|A_n| \leq \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{[2(\tau+\varepsilon)]^{\frac{n}{2}}} \qquad \text{d'où} \qquad |A_n(t)| \leq \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{-\frac{1}{2}}}{[2(\tau - t + \varepsilon)]^{\frac{n}{2}}}.$$

Théorème II. — *Si* $f(x) \in \mathcal{F}_\tau$, *alors* $u(x, t) = T_t f(x)$ *est une intégrale régulière* ([4]) *de* (2) *dans la bande* ([5]) $B(\tau)$: $|t| < \tau$ *du plan* (x, t).

En effet (12) et toutes ses dérivées formelles :

$$(16) \qquad \frac{\partial^{j+k} u}{\partial x^j \partial t^k} = \sum_0^{+\infty} \frac{(n+j+2k)!}{n!} A_{n+j+2k} K_n(x, t)$$

sont absolument et uniformément convergentes pour $|t| \leq \tau - \varepsilon$, puisque en en vertu de (8) et (13)

$$\left| \frac{(n+j+2k)!}{n!} A_{n+j+2k} K_n(x, t) \right| \leq \left(\frac{\tau - \varepsilon}{\tau + \varepsilon} \right)^{\frac{n}{2}}.$$

Par conséquent $u(x, t)$ et toutes ses dérivées sont continues dans $B(\tau)$ et $u(x, t)$ est une intégrale de (2), puisqu'il en est ainsi de $K_n(x, t)$.

Remarques. — A. L'intégrale régulière $u(x, t)$, définie par (12), coïncide avec l'intégrale analytique (unique) dans le domaine de $t = 0$, telle que $u(x, 0) = f(x)$; mais l'introduction des polynomes K_n a l'avantage de conduire, par une preuve élémentaire, au domaine d'existence $B(\tau)$, que l'emploi (classique) des séries de puissances ne mettrait pas aussi simplement en évidence :

B. Il n'est pas possible, si l'on considère l'ensemble des $f(x) \in \mathcal{F}_\tau$, d'étendre le domaine d'existence au-delà de $B(\tau)$, puisqu'il existe des fonctions $f(x) \in \mathcal{F}_\tau$, pour lesquelles $u(x, t)$ admet les points des droites $t = \pm\tau$ comme points singuliers; par exemple :

$$f(x) = \exp \frac{x^2}{4\tau} \in \mathcal{F}_\tau, \qquad u(x, t) = \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp \frac{x^2}{4(\tau - t)}.$$

C. La série (12) peut converger, même absolument, en dehors de $B(\tau)$, en particulier sur $x = 0$; en effet la série

$$u(0, t) = \sum_0^{+\infty} \frac{(2n)!}{n!} A_{2n} t^n$$

a un rayon de convergence $\rho \geq \tau$, puisque

$$\frac{1}{\rho} = \limsup_{n \to +\infty} \left| \frac{(2n)!}{n!} A_{2n} \right|^{\frac{1}{n}} = 2 \limsup_{n \to +\infty} \left| \sqrt{(2n)!}\, A_{2n} \right|^{\frac{1}{n}} \leq \frac{1}{\tau}.$$

Théorème III. — *Si $f(x) \in \mathcal{F}_\tau$ est paire, la série* (12) *ne peut être absolument convergente pour $t > \tau$.*

En effet, dans ce cas $\rho = \tau$; la convergence absolue de (12) au point (x, t) implique sa convergence absolue au point $(|x|, t)$; si $t > \tau$ ceci équivaut à la convergence de la série (14) au même point; par conséquent, en vertu de (6), la série (12) serait absolument convergente sur le rectangle $R(|x|, t)$; sur l'axe $x = 0$, elle serait donc convergente au point $t > \tau = \rho$, ce qui est absurde.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) Ch. Hermite, *Comptes rendus*, 58, 1864, p. 93 et 266; *Œuvres*, Paris, 2, 1908, p. 293-308.

(2) Cette formule se déduit d'une formule établie pour $H_n(x)$ par Mme V. Miller-Lebedeff

en 1907; *voir* P. APPELL et J. KAMPÉ de FÉRIET, *Fonctions hypergéométriques et hypersphériques. Polynomes d'Hermite*, Paris, 1926, p. 351.

(3) M. FRÉCHET, *Espaces abstraits*, Paris, 1928, p. 87.

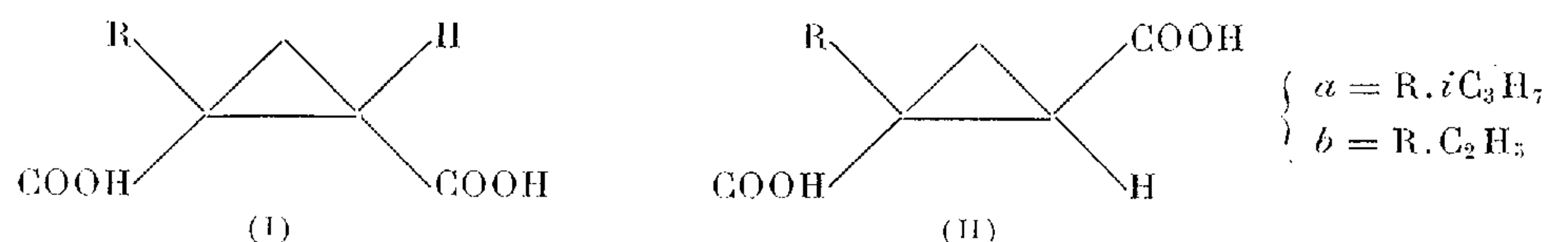
(4) $u(x, t)$ est une intégrale régulière dans un domaine D si $u(x, t)$, $u_t(x, t)$, $u_x(x, t)$ et $u_{xx}(x, t)$ sont des fonctions continues de (x, t) dans D.

(5) Si $f(x) \in \mathcal{F}_{+\alpha}$ la bande $B(\tau)$ devient le plan (x, t).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse nouvelle des acides umbellulariques cis et trans et d'homologues inférieurs.* Note (*) de M. **MAX MOUSSERON** et Mlle **RENÉE FRAISSE** (1).

L'acrylate d'éthyle, condensé en milieu alcalin avec l'α-bromoisovalérate d'éthyle d'une part, et l'α-bromo-*n*-butyrate d'éthyle d'autre part, conduit aux diesters isopropyl-1 ou éthyl-1 cyclopropanedicarboxylate d'éthyle, l'isomère cis étant dans les deux cas nettement prédominant. L'isomérisation des diesters cis en trans est effectuée par le tertiobutylate de potassium.

Nous avions signalé récemment (2) la formation de diacides cyclopropaniques à partir d'esters α halogénés et d'acrylate d'éthyle en milieu basique. Cette réaction a été étendue mais nous ne rapporterons que les résultats concernant une synthèse nouvelle des acides umbellulariques cis et trans et de leurs homologues inférieurs éthylés (I) et (II).



L'α-bromoisovalérate d'éthyle réagit sur l'acrylate d'éthyle en présence de tertiobutylate de potassium avec formation unique des esters éthyliques de (I *a*) et (II *a*). La saponification du mélange de diesters : $É_{13}$ 129-131°, conduit à un diacide brut F 110°, qui par recristallisation fractionnée permet de séparer 95 % de (I *a*), F 125° (trouvé %, C 55,6; H 7) lit. F 126° (4) et 5 % de (II *a*), F 195° (trouvé %, C 55,75; H 6,75) lit. F 194-195° (3) et 197° (4).

(II *a*) traité par le chlorure d'acétyle à 220° (3), (4) conduit à l'anhydride isopropyl-1 cyclopropanedicarboxylique 1-2 (III) $É_3$ 116° qui est hydrolysé en diacide (I *a*). (I *a*) et (II *a*) sont stables vis-à-vis du permanganate de potassium et du brome. Pour confirmer les proportions de cis, le mélange de diacides F brut 110° traité par le chlorure d'acétyle à froid conduit à (III) avec un rendement de 90 %. Le résidu de distillation par recristallisation donne le diacide (II *a*) 5 %. Dans les mêmes conditions la réaction ci-dessus effectuée à partir de l'α-bromo-*n*-butyrate d'éthyle a permis d'isoler un mélange de diesters, $É_{13}$ 125-127°, stables en présence de perman-

ganate de potassium ou de brome et ne présentant pas de bande due à la double liaison dans la zone de 6 μ. Parallèlement après saponification du mélange de diesters, un diacide brut F 108° nous a permis d'isoler les diacides (I *b*) F 118° (trouvé %, C 53,9; H 6,5). Imide F 70° (trouvé %, N 10,2) et (II *b*) F 162-163° (trouvé %, C 53,95; H 6,4) dans les mêmes proportions que (I *a*) et (I *b*).

L'acide (II *b*) traité par le chlorure d'acétyle selon [3], [4] conduit à l'anhydride éthyl-1 cyclopropanedicarboxylique 1.2 (IV) $É_2$ 110° qui par hydrolyse redonne (I *b*).

Si l'on substitue l'amidure de sodium au tertiobutylate de potassium dans ces deux réactions les proportions d'isomères formés sont différentes (30 % de trans).

La réaction décrite conduisant cependant aux diacides cis de manière nettement prédominante, il paraissait intéressant de préparer les isomères trans. Si le passage inverse est très facile [3], [4] et quantitatif il est plus difficile, partant du diacide cis d'obtenir le trans. L'isomérisation acide partielle est signalée pour les diacides cyclopropaniques cis [5], [6], mais la stabilité plus grande du noyau cyclopropanique vis-à-vis des agents basiques nous a incité à envisager un essai d'isomérisation alcaline déjà signalée avec l'éthylate de sodium [7].

L'alcoylation de l'éthylonecyclopropane [8], [9] avait montré par l'orientation unique sur le méthyle la difficulté de formation du carbanion sur le cycle, fait signalé dans la littérature pour de nombreux cas [10] et [11] et particulièrement pour les esters [12]. Aussi après un essai négatif d'isomérisation au méthylate de sodium, nous avons préféré utiliser directement une base plus forte, telle que le tertiobutylate de potassium.

Le chauffage à reflux pendant plusieurs heures, du mélange d'esters réactionnels de (I) et (II), riche en cis [95 % de (I)] conduit dans ces conditions, à un mélange riche en trans [95 % de (II)].

La même isomérisation effectuée sur un diester (I) pur (obtenu par action du diazométhane sur (I *a*) et (I *b*) conduit également au dérivé trans, pur à 95 %. Ces résultats sont à rapprocher de ceux parus très récemment sur l'isomérisation de monoesters cyclopropaniques cis en trans [13].

A partir des diacides purs (I *a*) et (II *a*) d'une part, (I *b*) et (II *b*) d'autre part, nous avons obtenu par estérification au diazométhane les diesters isopropyl-1 cyclopropanedicarboxylate de méthyle cis (V) et trans (VI) : (V) $É_{13}$ 114°, n_D^{20} 1,4453; (VI) $É_{17}$ 110°, n_D^{20} 1,4463 et l'éthyl-1 cyclopropanedicarboxylate de méthyle cis (VII) et trans (VIII), (VII) $É_{13}$ 113°, n_D^{20} 1,4445; (VIII) $É_{20}$ 110°, n_D^{20} 1,4463.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) Avec la collaboration de Mlle Monique Guitard.

(2) Mlle FRAISSE et R. JACQUIER, *Bull. Soc. Chim.*, 24, 1957, p. 986.
(3) PHILIPS-RAMAGE SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 828.
(4) RYDON, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 829.
(5) BUCHNER-PAPENDIECK, *Ann.*, 284, p. 216.
(6) INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 127, 1927, p. 398.
(7) TRACHTENBERG et ODIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4015.
(8) R. FRAISSE, *Doctorat ès sciences*, Montpellier, 1956, p. 76.
(9) M. MOUSSERON, R. JACQUIER et R. FRAISSE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 602.
(10) STANLEY et BUNCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6616.
(11) HASS et SCHLATTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1382.
(12) PIEHL et BROWN, *J. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5023.
(13) M. JULIA, S. JULIA, BEMONT et Mlle TCHERNOFF, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 242.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.*)

BOTANIQUE. — *Sur les caractères d'une Entéromorphe* (E. tubulosa) *et sur les particularités de son développement.* Note de M. **PIERRE DANGEARD.**

Le genre *Enteromorpha* n'a pas fait l'objet d'études particulières en France depuis les travaux anciens de Le Jolis (1861). Il reste donc beaucoup à faire pour améliorer la connaissance de ce genre difficile à la manière de ce qui a été fait en Suède par exemple, à la suite des travaux de Bliding (1933-1955).

Après l'étude que nous avons faite récemment de l'*Enteromorpha marginata* Ag (2), celle que nous ferons aujourd'hui d'une espèce d'Entéromorphe récoltée à Soulac (Gironde) montrera, sur un nouvel exemple, ce qu'il est possible d'attendre d'un examen plus complet des diverses Entéromorphes de la flore française en ce qui concerne surtout deux points négligés d'ordinaire par les systématiciens, c'est-à-dire la reproduction et le développement.

L'Entéromorphe dont il sera question dans cette Note a été récoltée depuis deux ans environ dans une même station, à Soulac, où elle peut être observée une grande partie de l'année formant des mèches d'un beau vert sur les bords des bassins de retenue. Elle possède un thalle linéaire, allongé, tubuleux, atteignant 1 ou 2 dm de long, simple ou peu ramifié, très longuement atténué à la base qui est filiforme, et gardant très longtemps une très mince épaisseur (moins de 1 mm souvent).

Ces caractères ainsi que le fait d'avoir des cellules assez souvent alignées, nous ont conduit à rattacher cette Entéromorphe à l'*Enteromorpha tubulosa* (Kütz.) Ag. Elle se classerait donc dans le groupe distingué par J. Agardh (1) et qui comprend, en outre, *E. flexuosa* et *E. prolifera.*

L'*E. tubulosa* de Soulac présente des cellules dont la taille et l'apparence du chromatophore varient beaucoup suivant la région du thalle à laquelle

on s'adresse : dans la région moyenne les cellules ont comme dimensions 4-8 μ de large sur 14-18 μ de long et elles possèdent un chromatophore complexe avec un ou parfois deux pyrénoïdes; dans la région stipale, vers la base, les cellules sont plus grandes, souvent allongées, atteignant 25 à 50 μ de longueur et le chromatophore, appliqué contre la paroi proximale, apparaît découpé, étoilé, perforé, avec 2 ou même 3 ou 4 pyrénoïdes. L'alignement des cellules est généralement bien marqué dans la région stipale et moins évident ailleurs.

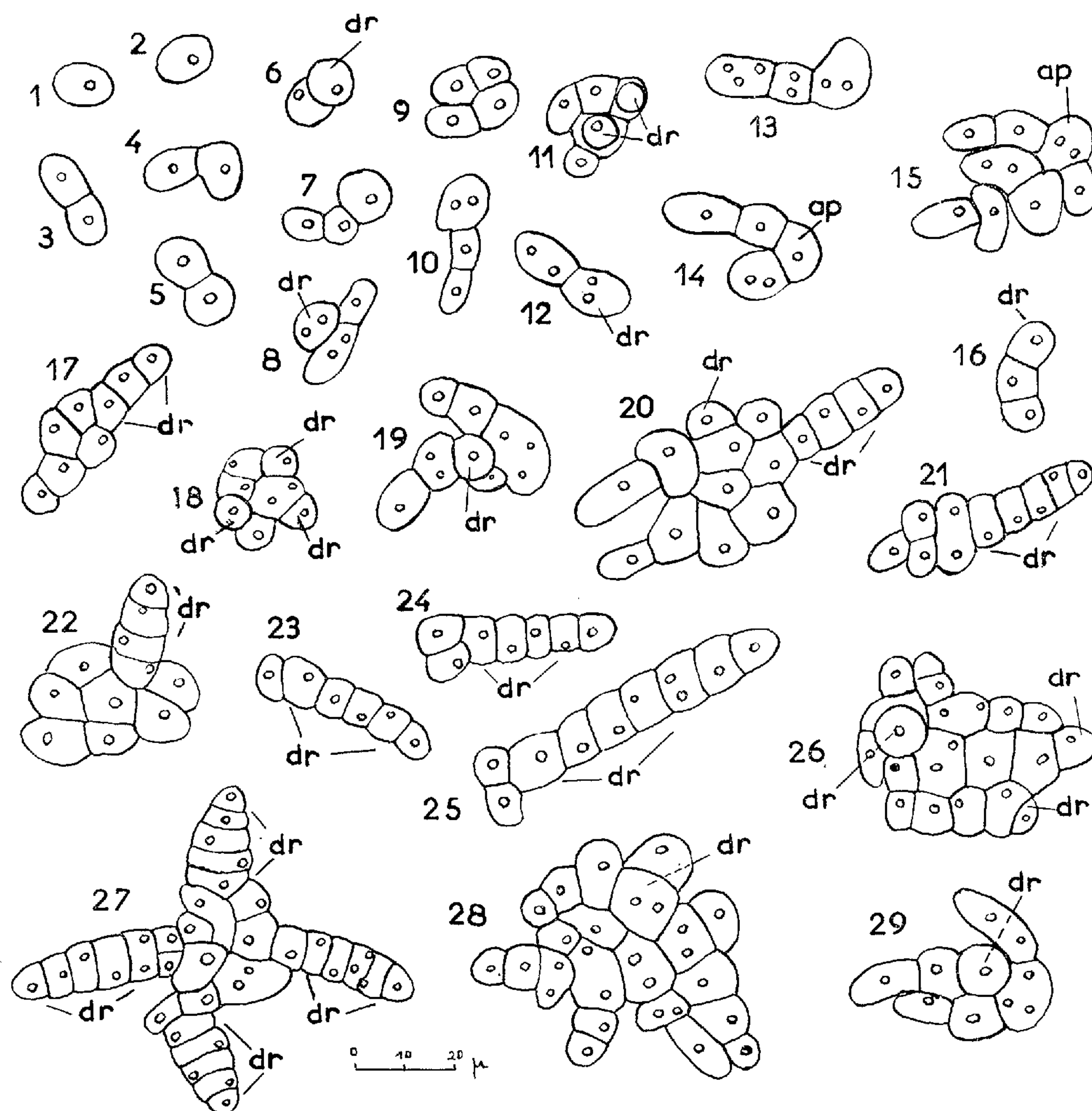
La reproduction se fait par des zoospores ou par des gamètes. Les zoospores à quatre cils ont 10-15 μ de long sur 6-8 μ de large et possèdent un stigma et un chromatophore muni d'un pyrénoïde net. Les gamètes ont deux cils, un stigma, un chromatophore avec un pyrénoïde. Les copulations entre gamètes montrent qu'en général il y a hétérogamie.

Le développement des zoospores a été suivi sur des lames placées dans le milieu habituellement employé dans les cultures d'Ulvacées et connu sous le nom d'« Erdschreiber ». Ce milieu est constitué d'eau de mer à laquelle on ajoute, pour 1 l, de l'extrait de terre, un peu de phosphate et de nitrate de soude et quelques gouttes d'une solution de glucose. Les germinations poussent très bien dans ce milieu et le développement est rapide.

L'étude des plantules conduit, plus ou moins vite, à y distinguer deux parties : l'une appliquée sur le support auquel elle adhère constitue ce qu'on peut appeler le disque; l'autre, dressée et dirigée vers la lumière (phototactisme positif) représente un filament destiné à s'allonger considérablement tout en demeurant d'abord unisérié. C'est le filament qui constituera la fronde ou partie principale de l'algue, mais la région basale, souvent à tort négligée, est d'un grand intérêt pour l'ontogénèse des Ulvacées comme l'ont montré un certain nombre de travaux récents [1]. Cette base, en effet, peut être très réduite ou ne se développer que tardivement, ou bien être importante et se former très tôt. Chez l'*Enteromorpha tubulosa* la base est importante et elle peut acquérir une certaine étendue avant toute formation de partie dressée. Cependant, une certaine diversité, comme nous allons le voir, s'observe dans cette formation des plantules : elle est due surtout à l'apparition plus ou moins précoce de la partie dressée.

La zoospore fixée, après avoir grossi et s'être allongée (*fig.* 1, 2) se divise dans le cas général, pour donner deux cellules dans un plan et qui demeurent fixées à la lame de verre-support (*fig.* 3, 5). Les divisions peuvent ensuite se poursuivre toujours dans un plan : elles donnent souvent lieu, aux stades à trois ou quatre cellules, à des formes en crochet ou en marteau caractéristiques (*fig.* 10, 13, 14). Le disque pluricellulaire qui se constitue présente assez souvent une certaine polarité due à l'action de la lumière, de sorte qu'il est possible parfois de distinguer une cellule apicale (*fig.* 14, 15, ap),

une sorte d'axe et des branches courtes qui tendent à devenir coalescentes et cette formation rappelle très nettement l'édification du thalle prostré d'une Chætophoracée.



Stades de développement de l'*Enteromorpha tubulosa* (Kütz.) Ag., à partir d'un semis de zoospores; 1-6, après 5 jours; 7-12, après 6 jours; 13-19, après 7 jours; 20-26, après 8 jours; 27-29, après 9 jours. Dans toutes les figures : dr, ébauche, ou début de filament dressé. Les pyrénoïdes ont seuls été figurés à l'intérieur des cellules. Pour toutes les plantules la lumière venait de la droite. Elles sont dessinées, d'autre part, vues d'en haut.

Plus ou moins tôt cependant et même parfois dès la première division (*fig.* 6), l'apparition d'une cellule dressée à phototactisme positif peut se produire et constituer le point de départ d'un filament érecté et ce dernier tirera son origine le plus souvent de la cellule apicale, mais cela n'a rien d'absolu (*fig.* 8, 19). Comme, d'autre part, plusieurs cellules basales peuvent, simultanément ou successivement, s'ériger et produire des filaments

(*fig.* 27), il va en résulter une variété très grande dans l'aspect des plantules âgées de quelques jours seulement.

Au bout d'une huitaine de jours nous avons observé, par exemple, des plantules constituées seulement par des cellules appliquées sur le support au nombre de cinq à douze ou même plus et dépourvues encore de filaments dressés (*fig.* 15, 28, 29). D'autres plantules, au contraire, environ du même âge, possédaient un filament dressé procédant d'une seule ou de plusieurs cellules basales (*fig.* 23, 24, 25). Dans ce cas c'est la partie érigée qui l'emporte sur la partie prostrée. Certaines plantules, par contre, constituées par une région basale pluricellulaire appliquée sur le support, n'ont encore qu'une ou plusieurs cellules qui se soulèvent et représentent des ébauches de filaments dressés (*fig.* 18, 19, 26, 28 et 29).

En fait, par conséquent, l'aspect varié des plantules, au bout de quelques jours de culture, provient du développement relatif de la région discale par rapport à la partie dressée et de la plus ou moins grande rapidité du cloisonnement.

Nous soulignerons que cette diversité s'observe dans un ensemble de plantules se développant dans les mêmes conditions et à partir de zoospores provenant, pour chaque culture, d'un thalle unique. Toutefois, cette diversité concerne surtout les premiers stades du développement car, dans la suite, toutes les plantules se ressemblent par la présence d'un disque et de filaments dressés plus ou moins longs et plus ou moins nombreux. Elles offrent alors un aspect comparable aux plantules d'*Enteromorpha flabellata* P. D. et d'*Ulva linearis* P. D., décrites récemment au Maroc ([4]).

Il faut retenir parmi les particularités de ce développement qui n'ont été rencontrées ensemble jusqu'ici à notre connaissance nulle part ailleurs chez les Entéromorphes : 1° l'existence d'une formation discale, parfois bien développée, avant toute production de fronde dressée, à la manière de ce qui se passe dans le genre *Blidingia*; 2° la formation possible d'un filament dressé aux dépens d'une cellule quelconque du disque; 3° la formation, à un stade précoce, de plusieurs frondes à partir du disque de la même plantule dérivant de la zoospore fixée.

([1]) J. G. Agardh, *Lunds Univ. Årsskr.*, 19, 1882-1883, p. 128.
([2]) C. Bliding, *Bot. Not.*, 134, 1939.
([3]) P. Dangeard, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 347.
([4]) Mme P. Gayral, P. Dangeard et R. Cauro, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 386.

EMBRYOLOGIE. — *Sur l'orientation du plan de symétrie bilatérale et de l'axe dorso-ventral par la compression d'œufs de* Rana fusca. Note (*) de

M. **Paul Ancel** et Mlle **Simone Calame.**

La compression bilatérale oriente le plan de symétrie bilatérale d'œufs indivis de *Rana fusca* activés électriquement.

Ancel et Vintemberger (1) ont attiré l'attention sur le fait que les auteurs, qui ont nié l'action du spermatozoïde dans l'orientation du plan de symétrie chez les Amphibiens, avaient fait leurs observations sur des œufs comprimés [Banki (2); Weigmann (3); Tung (4); Pasteels (5)]. Ces auteurs ont, en outre, étudié les effets de la compression de l'œuf fécondé de *Rana fusca* sur l'orientation du plan de symétrie bilatérale. Dans six expériences les œufs fixés sur lame, pôle noir en haut, étaient fécondés localement, et, 20 mn après, une marque électrolytique était faite sur le point de l'œuf diamétralement opposé au point de fécondation pour permettre de repérer le plan de fécondation. Les œufs étaient aussitôt après comprimés latéralement entre deux réglettes et prenaient une forme ovoïde. Deux heures et demie après la fécondation, les croissants gris permettaient de reconnaître le plan de symétrie et de mesurer son écart avec celui de fécondation. Cet écart avait varié de 15 à 180° avec une moyenne de 60°, ainsi que l'ont révélé les coupes sériées faites dans les œufs. La preuve a été ainsi donnée que la compression bilatérale de l'œuf modifie l'orientation du plan de symétrie bilatérale déterminée par le spermatozoïde.

Les auteurs qui ont recherché les facteurs responsables de l'orientation du plan de symétrie bilatérale chez différentes classes de Vertébrés, et qui n'admettent pas que l'orientation de ce plan soit déterminé dans l'œuf ovarien, n'ont pas envisagé l'hypothèse d'une compression, bien que les groupes dans lesquels les œufs ont une forme ovale soient assez nombreux et qu'il soit reconnu que le plan de symétrie de ces œufs soit perpendiculaire à leur grand axe. Il nous a dès lors paru indiqué de compléter les études faites sur l'action de la compression d'œufs de Grenouille. Dans ce but, nous avons recherché l'effet de la compression bilatérale sur des œufs activés par un courant électrique, c'est-à-dire dans des conditions où l'action du spermatozoïde ne puisse s'opposer à celle de la compression, comme ce fait se produit sur une partie des œufs fécondés. Dans ces expériences, cinq œufs prélevés dans l'utérus d'une grenouille accouplée sont placés sur une lame porte-objet à laquelle ils adhèrent par leur gangue. Ils sont placés en ligne, le pôle noir dirigé en haut. On les comprime horizontalement entre deux réglettes placées transversalement devant l'obser-

vateur, puis on les active dans l'eau par un choc d'induction. L'orientation du plan de symétrie est déterminée par la position du croissant gris.

18 œufs ont été ainsi traités. On constate que 15 de ces œufs ont leur plan de symétrie exactement dans ce plan, pour 3 d'entre eux on note un écart de 40 à 45° et pour un autre un écart de 90°. La compression oriente donc le plan de symétrie comme l'avait fait l'inclinaison de l'axe polaire dans les anciennes expériences d'Ancel et Vintemberger sur les œufs activés électriquement. Ces auteurs avaient observé que la rotation due à la pesanteur de ces œufs à axe polaire incliné sur la verticale orientait non seulement l'axe polaire mais aussi l'axe dorso-ventral, la future face dorsale de l'embryon qui renferme le croissant gris étant la face supérieure avant le début de la rotation.

Nous nous sommes posé la question si une rotation de forte amplitude était nécessaire pour obtenir ce résultat. Dans les expériences d'Ancel et Vintemberger, elle était de 135°. Nous avons cherché à savoir si 45° suffiraient.

Cinq à six œufs retirés de l'utérus d'une grenouille accouplée sont mis en ligne sur une lame de verre à laquelle ils adhèrent par leur gangue, pôle noir en haut. La lame est mise dans l'eau, une de ses extrémités est relevée de 45° sur l'horizontale et maintenue par une cale dans cette position, puis le choc induit est donné. Quand les croissants gris sont apparus, on dispose pour l'examen les lames de façon à faire coïncider le plan de rotation avec le plan observateur lumière. Sur 23 œufs examinés 21 avaient leur plan de symétrie bilatérale dans le plan observateur lumière avec des déviations de moins de 30°, un avec une déviation de 45° et un de 90°.

Ces expériences confirment donc qu'une très faible inclinaison de l'axe polaire sur la verticale suffit pour orienter le plan de symétrie bilatérale.

On est ainsi amené à penser que le sens dans lequel s'inclinera l'axe polaire dans le plan de compression, soit vers la droite, soit vers la gauche, sera dû au fait que l'axe aura déjà au moment de la compression son pôle supérieur incliné légèrement vers la droite ou vers la gauche. Nous avons à ce sujet fait les expériences suivantes.

Des œufs d'une grenouille accouplée sont collés sur lame par leur gangue, pôle noir en haut, en comptant sur le hasard pour incliner légèrement le pôle supérieur de l'axe polaire. Les lames sont mises à l'eau et les œufs activés par choc induit, puis comprimés bilatéralement à l'aide de réglettes comme dans les expériences précédentes. 45 œufs ont été ainsi comprimés et ont montré un plan de symétrie bilatérale coïncidant avec le plan de compression, avec des déviations ne dépassant pas 45°, ce fait étant établi par la position du croissant gris. Parmi ces 45 œufs ainsi comprimés, sur 18 d'entre eux le pôle supérieur de l'axe polaire a été entraîné vers la droite et sur les 25 autres vers la gauche.

En somme le plan de symétrie des œufs comprimés latéralement coïncide avec le plan de compression, et la direction de l'axe dorso-ventral dépend du sens de l'inclinaison de l'axe polaire au moment où ces œufs sont comprimés.

L'action de la compression sur l'orientation du plan de symétrie bilatérale ne peut évidemment s'exercer que sur des œufs chez lesquels le plan de symétrie n'est pas encore déterminé, et l'œuf dépourvu de croissant gris, donc sur des œufs indivis. Les très nombreuses expériences d'Ancel et Vintemberger ont même permis de préciser que les diverses manipulations imprimées à l'œuf et capables d'orienter son plan de symétrie ne le sont plus dès que la rotation de symétrisation a débuté, c'est-à-dire à 18°, 1 h 10 mn environ après l'activation tandis que le croissant gris n'est définitivement constitué que 2 h 10 mn environ après activation et que le premier sillon de segmentation n'apparaît que 2 h 30 mn après l'activation.

(*) Séance du 2 février 1959.
(1) *Bull. Biol. France et Belgique*, Suppl. 31, 1948, 182 pages.
(2) Q. Banki, *Verh. Anat. Ges. Anat. Anz.*, 63, 1927, p. 198.
(3) R. Weigmann, *Z. Wissensch. Zool.*, 129, 1927, p. 48.
(4) T. C. Tung, *Arch. Biol.*, 44, 1933, p. 809.
(5) J. Pasteels, *C. R. Soc. Biol.*, 129, 1938, p. 59-62.

M. **Louis Fage** fait hommage d'un fascicule des *Annales de l'Institut Océanographique*, publiées sous sa direction, contenant son Mémoire sur *Les campagnes scientifiques du bathyscaphe F. N. R. S. III* 1954-1957.

M. **Jacques Tréfouël** présente le rapport de M. Paul Boquet sur la *Conférence internationale sur l'Information scientifique*, qui a eu lieu à Washington du 16 au 21 novembre 1958 et à laquelle celui-ci avait été délégué par l'Académie.

M. **Abilio Fernandes** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux publiés en 1957 et 1958.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion des **12e Journées Internationales d'Étude des Eaux**, organisées par le Centre belge d'étude et de documentation des eaux, qui auront lieu à Liège, du 6 au 9 mai 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. LXXVIII. *La Biologie des Homogreffes*, Paris, 8-10 juillet 1957;

2° Union internationale des Sciences Biologiques. Série B (Colloques), n° 27. *Perspectives in Marine Biology*, edited by A. A. Buzzati-Traverso;

3° *Ciba Foundation Symposium on the Biosynthesis of terpenes and sterols;*

4° Institut national de la Statistique et des Études économiques. *Annuaire statistique de la France*, 1958;

5° Atti della Società Lombarda di Scienze Medico-Biologiche. Supplemento. *Simposio sul Sonno, Milano, 12 Aprile* 1958;

6° Allahabad University Mathematical Association. *Indian Journal of Mathematics*, Vol. I, n° 1.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur les équations diophantiennes linéaires à plus de trois inconnues* (1). Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On ramène $a_1X_1 + — + a_pX_p = n$ à une équation de coefficients plus petits. Si les a sont premiers deux à deux, le nombre $N_{0,n}$ de solutions en entiers positifs ou nuls s'exprime par $N_{0,r}$ et certains paramètres à calculer ($r =$ reste de n par $a_1 a_2 \ldots a_p$). Pour $n = 4$ une conjecture ramène la recherche de N au cas $n \leqq a_1 a_2 a_3 a_4$ sans ces calculs.

Théorème 1 (Son extension à n inconnues est évidente). — *Soit* E *un entier et a, b, c, d premiers dans leur ensemble. On désigne* (b, c, d) *et ses analogues par* A, B, C, D *et* a/BCD *et ses analogues par* a', b', c', d'. *Les équations* $aX + bY + cZ + dt = E$ *et* $a'X + b'Y + c'Z + d't = K$ *ont le même nombre de solutions en entiers positifs*, K *étant calculé par l'algorithme suivant :*

$$K'A = E + a\alpha \text{ est le plus petit multiple de A de cette forme,}$$
$$K''B = K' + \frac{b}{A}\beta \qquad (\alpha, \beta, \gamma, \delta \text{ entiers positifs ou nuls}),$$
$$K'''C = K'' + \frac{c}{AB}\gamma,$$
$$KD = K''' + \frac{d}{ABC}\delta.$$

En particulier $K = E/ABCD$, *si* E *est multiple du produit* ABCD.

On passe d'une solution x, y, z, t *de la deuxième équation à la solution correspondante de la première pour* $X = Ax - \alpha$, $Y = By - \beta$, $Z = Cz - \gamma$, $T = Dt - \delta$.

Démonstration analogue à celle du théorème 3 de la Note 20.

Remarques. — 1° a', b', c', d' sont premiers trois à trois; 2° toute permutation de a, b, c, d laisse K invariant et permute α, β, γ, δ; 3° *si dans l'algorithme on remplace* E *par* r, K *diminue de* q *et* α, β, γ, δ *sont invariants* (q, r quotient et reste de E par ABCD).

THÉORÈME 2. — *Les excès* Δ, Δ' *des tétraèdres qui ont pour sommets les intersections des axes de coordonnées avec les hyperplans* $a\mathrm{X}+b\mathrm{Y}+c\mathrm{Z}+dt=abcd$ *et* $a\mathrm{X}+b\mathrm{Y}+c\mathrm{Z}+dt=\mathrm{K}abcd$ *sont liés par* $\Delta'=\mathrm{K}\Delta$ (a, b, c, d, K sont des entiers positifs quelconques).

Soient T, T′ les deux tétraèdres. Amenons T′ par une translation entière en T'_1 dans le premier hyperplan P. Les tétraèdres *entiers* T, T'_1 étant homothétiques dans P dans le rapport K, $\Delta'=\mathrm{K}\Delta$ (Note 11).

Théorème arithmétique équivalent : *Soit* i *le nombre de solutions en entiers positifs de* $a\mathrm{X}+b\mathrm{Y}+c\mathrm{Z}+dt=abcd$, p *le nombre de solutions telles que l'une des inconnues soit nulle* (les autres étant des entiers positifs ou nuls), *et soient* i', p' *les quantités analogues pour* $a\mathrm{X}+b\mathrm{Y}+c\mathrm{Z}+dt=\mathrm{K}abcd$. *Alors*

$$(1)\qquad i'+\frac{p'}{2}-\mathrm{K}^3\frac{a^2b^2c^2d^2}{6}=\mathrm{K}\left(i+\frac{p}{2}-\frac{a^2b^2c^2d^2}{6}\right) \quad (^2).$$

Remarque. — *Si* a, b, c, d *sont premiers deux à deux* $p=(abcd/2)(a+b+c+d)+2$ et $p'=\mathrm{K}^2(abcd/2)(a+b+c+d)+2$, comme on le voit en ajoutant les nombres de solutions quand 1, 2 ou 3 inconnues sont nulles. Dans ce cas (1) devient

$$(1')\qquad i'=\mathrm{K}i+\mathrm{K}\left[\frac{\mathrm{K}^2-1}{6}a^2b^2c^2d^2-\frac{\mathrm{K}-1}{4}abcd(a+b+c+d)+1\right]-1.$$

THÉORÈME 3 (Conjecture). — *Soient* a, b, c, d *des entiers premiers deux à deux et* q, r *le quotient et le reste de la division de l'entier* E *par* $abcd$. *Le nombre de solutions en entiers positifs de* $a\mathrm{X}+b\mathrm{Y}+c\mathrm{Z}+dt=\mathrm{E}$ *est*

$$(2)\qquad \mathrm{N}_{\mathrm{E}}=\mathrm{N}_{qabcd}+\mathrm{N}_r+1+\frac{qr}{2}(\mathrm{E}-a-b-c-d)$$

ou

$$(3)\qquad \mathrm{N}_{\mathrm{E}}=q\mathrm{N}_{abcd}+\mathrm{N}_r+q\left[\frac{q^2-1}{6}a^2b^2c^2d^2-\frac{q-1}{4}abcd(a+b+c+d)+\frac{r}{2}(\mathrm{E}-a-b-c-d)+1\right].$$

J'ai vérifié ces formules pour quelques exemples numériques, mais je ne les ai démontrées que dans le cas où l'un des coefficients est égal à 1. En effet si $d=1$, l'équation a le même nombre de solutions que $a\mathrm{X}+b\mathrm{Y}+c\mathrm{Z}<\mathrm{E}$, soit, d'après le théorème 7 de Note 18,

$$\mathrm{N}_{\mathrm{E}}=\mathrm{N}_{qabc}+\mathrm{N}_r+1+\frac{qr}{2}(\mathrm{E}-a-b-c-1).$$

(3) se déduit de (2) en exprimant N_{qabcd} par N_{abcd} grâce à (1′)

Le calcul des termes N_{qabcd} de (2) ou N_{abcd} de (3) revient à la détermination du nombre de points entiers intérieurs au tétraèdre limité par les plans de coordonnées et le plan $aX + bY + cZ = abc$, grâce à la proposition :

THÉORÈME 4. — *Soient a, b, c, d des entiers premiers deux à deux et* K *un entier. Les nombres de solutions* N_{Kabcd} *et* N_{abc} *en entiers positifs de* $aX + bY + cZ + dt = Kabcd$ *et de* $aX + bY + cZ < abc$ *sont liés par*

$$N_{Kabcd} = KN_{abc} + K - 1 + \sum_{n=1}^{n=Kabc-1} \frac{Q_n}{2}(dn + R_n - a - b - c),$$

où Q_n *et* R_n *sont le quotient et le reste de la division de dn par abc.*

L'équation $aX + bY + cZ = d(Kabc - t)$ a autant de solutions que l'ensemble des équations $aX + bY + cZ = D$, quand D prend les valeurs d, $2d$, $3d$, ..., $(Kabc - 1)d$. Or d'après le théorème 3 de la Note 18, le nombre de solutions de cette équation est

$$N'_D = N'_R + \frac{Q}{2}(D + R - a - b - c),$$

où Q et R sont le quotient et le reste de la division de D par abc, avec la convention $N'_0 = 1$. Par suite

$$N_{Kabcd} = \sum_{n=1}^{n=Kabc-1} N'_{R_n} + \sum_{n=1}^{n=Kabc-1} \frac{Q_n}{2}(dn + R_n - a - b - c).$$

Comme d est premier avec abc, R_n prend toutes les valeurs entières de 1 à $abc - 1$ une fois et une seule, quand n va de 1 à $abc - 1$. En effet si le même reste se présentait deux fois, on aurait $nd = Qabc + R$, $n'd = Q'_{abc} + R$ et $(n - n')d = (Q - Q')abc$; donc abc, premier avec d, diviserait $n - n'$ (qui est plus petit que abc et non nul), ce qui est impossible. On obtient les mêmes restes quand n prend les valeurs entières de $kabc + 1$ à $kabc + abc - 1$. Par suite

$$\sum_{n=1}^{n=Kabc-1} N'_{R_n} = K \sum_{R=1}^{R=abc-1} N'_R + K - 1 = KN_{abc} + K - 1 \quad (^2).$$

THÉORÈME 5. — *Soient* $a_1, a_2, \ldots, a_p$ *des entiers positifs, premiers deux à deux et* $[A_0/(X-1)] + [A_1/(X-1)^2] + [A_2/(X-1)^3] + \ldots + [A_{p-1}/(X-1)^p]$ *la partie relative au pôle* 1 *de la décomposition en éléments simples de* $1/(1-X^{a_1})(1-X^{a_2})\ldots(1-X^{a_p})$. *Le nombre de solutions en entiers positifs ou nuls de l'équation*

$$a_1X_1 + a_2X_2 + \ldots + a_pX_p = n$$

est

$$N_{0,n} = N_{0,r} + \sum_{i=1}^{i=p-1} A_i (C_{n+i}^i - C_{r+i}^i),$$

où r désigne le reste de la division de n par $a_1 a_2 \ldots a_p$.

Généralisation du théorème 3 de la Note 19. Même démonstration.

(1) Suite des Notes 18, 19 et 20, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3142 et 248, 1959, p. 620 et 758. On se réfère aussi à la Note 11, 242, 1956, p. 2217.

(2) Autre forme : $i' + i'_0 - K^3(a^2b^2c^2d^2/3) = K[i + i_0 - (a^2b^2c^2d^2/3)]$, où i_0 est le nombre de solutions en entiers positifs *ou nuls*.

(3) Si $a_1, a_2, \ldots, a_n$ sont des entiers positifs premiers deux à deux, l'équation

$$\frac{X_1}{a_1} + \frac{X_2}{a_2} + \ldots + \frac{X_n}{a_n} = N$$

a C_{N-1}^{n-1} solutions en entiers positifs, C_{N+n-1}^{n} en entiers positifs ou nuls. L'inéquation $X_1 + X_2 + \ldots X_n \leq N$ a C_N^n solutions en entiers positifs, C_{N+n}^n en entiers positifs ou nuls.

Terminons par un exemple qui relève d'une équation diophantienne à quatre inconnues, dont les coefficients ne sont pas premiers deux à deux :

De combien de manières peut-on payer S *francs en pièces de* 1, 2, 5 *et* 10 *francs, chaque espèce figurant toujours une fois au moins?*

$$f(S) = \frac{D}{6}(D-1)(10D + 3u - 17) + \alpha,$$

où D est le nombre de dizaines de S et u son chiffre des unités; $\alpha = D - 1$ si $u = 0$, $\alpha = D$ si $u = 8$ ou 9, $\alpha = 0$ si $u \neq 0$, 8 et 9. Si $S = 10n$, $f(S) = [(n-1)/6](2n-1)(5n-6)$.

ALGÈBRE. — *Structure prébooléienne. Ensemble prébooléien universel associé à un ensemble quelconque*. Note (*) de M. **Daniel Ponasse**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur définit une structure prébooléienne d'ensembles munis de certaines opérations ne possédant aucune propriété usuelle (associativité, élément neutre, etc.). Moyennant une relation d'équivalence, ces ensembles deviennent des anneaux booléiens. Le Calcul Propositionnel possède cette structure, avec des propriétés présentant un caractère général.

1. *Ensembles prébooléiens.* — Un ensemble F sera dit un ensemble prébooléien s'il est muni :

1° d'une loi de composition interne partout définie, notée $x.y$;

2° d'une application biunivoque de F dans F : $x \rightarrow -x$;

3° d'une famille non vide $(C_i)_I$ de parties de F telles que pour tout i, x et y étant des éléments quelconques de F :

a. $x \in C_i \Leftrightarrow -x \notin C_i$;

b. $x.y \in C_i \Leftrightarrow x \in C_i$ et $y \in C_i$;

(C_i) sera dite la *famille déductive* de F, on posera $T = \bigcap_I C_i$. La relation R entre x et y exprimée par « $-(x.-y) \in T$ et $-(y.-x) \in T$ » est une relation d'*équivalence* dans F.

Étant donnés deux ensembles prébooléiens F(T, R) et F'(T', R'), nous appellerons *préhomomorphisme* de F dans F' toute application f telle que : 1° f conserve les opérations 1° et 2° modulo R' dans F'; 2° $f(T) \subset T'$.

Un préhomomorphisme sera dit *égalitaire* s'il conserve exactement les deux opérations envisagées. On constate que la relation R est compatible avec les opérations 1° et 2°, en passant à l'espace quotient on obtient :

Théorème 1. — F/R *muni de la structure quotient est un* anneau booléien (*dit engendré par* F).

Par ailleurs tout anneau booléien peut être regardé comme un ensemble prébooléien en prenant comme famille déductive la famille de tous ses *ultrafiltres*; nous dirons qu'il s'agit de la structure prébooléienne *normale* pour un anneau booléien. Dans ce cas $T = \{1\}$, et la relation R se réduit à la relation d'identité. Notons que pour tout ensemble prébooléien F l'application canonique φ de F dans F/R muni de la structure normale est un préhomomorphisme égalitaire.

On démontre les théorèmes suivants :

Théorème 2. — *Soient* F *et* F' *deux ensembles prébooléiens,* φ *et* φ' *leurs applications canoniques dans* F/R *et* F'/R', f *un préhomomorphisme de* F *dans* F', *alors l'application* $\bar{f}$ *définie par* $\bar{f}(\varphi(x)) = \varphi'(f(x))$ *est un homomorphisme d'anneaux de* F/R *dans* F'/R'.

Théorème 3. — *Si* $\bar{f}$ *est un homomorphisme d'anneaux de* F/R *dans un anneau booléien quelconque* B, *alors* $f = \bar{f}_0 \varphi$ *est un préhomomorphisme égalitaire de* F *dans* B (*muni de la structure normale*).

Théorème 4. — *Soit* F *un ensemble prébooléien et* B *un anneau booléien, pour que* $x \in T$ (*dans* F) *il faut et il suffit que* $f(x) = 1$ *pour tout préhomomorphisme* f *de* F *dans* B (*muni de la structure normale*).

2. *Construction d'un ensemble prébooléien universel.* — Nous nous proposons de résoudre le problème (U) [1] relatif aux deux espèces de structures : S « structure vide », T « structure d'ensemble prébooléien », et aux applications : (S, T)-applications « applications d'un ensemble quelconque dans un ensemble prébooléien » T-applications « préhomomorphismes d'ensembles prébooléiens. »

Ce problème (U) consiste à associer à tout ensemble E un ensemble prébooléien P(E) et une application h de E dans P(E) de manière à satisfaire à la condition suivante : (U_1) « toute application f d'un ensemble quelconque E dans un ensemble prébooléien F est de la forme $f = g_0 h$ où g est un préhomomorphisme de P(E) dans F. »

Soit E un ensemble quelconque, E : désignera l'ensemble E complété par deux éléments notés 1 et 0; nous appellerons *bloc* toute suite finie d'éléments de E : telle que $x_1 x_2 \ldots x_n$. Nous désignerons par $\ddot{E}$ l'ensemble de tous les *tableaux* de la forme

$$\alpha = \begin{pmatrix} x_1 \ldots x_n & \ldots & z_1 \ldots z_p \\ x'_1 \ldots x'_{n'} & & z'_1 \ldots z'_{p'} \end{pmatrix}$$

comprenant deux lignes et un nombre fini de colonnes, chaque colonne étant formée de deux blocs superposés, chaque bloc supérieur devant comporter au moins un 1 et chaque bloc inférieur au moins un 0. Une colonne d'un tableau α sera dite une colonne *close* si un élément au moins du bloc supérieur figure également dans le bloc inférieur (indépendamment de sa position dans ces blocs). Une colonne non close sera dite une colonne *ouverte*. Un tableau α sera dit clos (resp. ouvert) si toutes les colonnes qui le composent sont closes (resp. si une colonne au moins est ouverte). $\vec{E}$ désignera l'ensemble de toutes les applications f de E dans $U = \{0, 1\}$ (partie de E :) Pour $\alpha \in \ddot{E}$ et $f \in \vec{E}$, la *f-valeur* de α, notée $\ddot{f}(\alpha)$, sera l'élément de $\ddot{E}$ obtenu en remplaçant dans l'expression de α tous les éléments de E par leurs images par f. α sera dit un tableau *f-clos* (resp. *f-ouvert*) si $\ddot{f}(\alpha)$ est clos (resp. ouvert). Un tableau sera dit *infermable* s'il est f-ouvert pour tout $f \in \vec{E}$, sinon il sera dit *fermable*.

THÉORÈME 5. — *Pour que α soit clos (resp. ouvert) il faut et il suffit que pour tout $f \in \vec{E}$ (resp. au moins un $f \in \vec{E}$) α soit f-clos (resp. f-ouvert).*

Étant donnés deux tableaux α et β nous définirons leur produit $\alpha.\beta$ comme étant le tableau obtenu en écrivant les colonnes de β à droite de celles de α.

Exemple :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1x \\ 0x & 0y \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} 1z \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1x & 1z \\ 0x & 0y & 0 \end{pmatrix}.$$

Nous définirons ensuite leur disjonction $\alpha \vee \beta$ comme étant le tableau obtenu en juxtaposant bloc à bloc toutes les colonnes de α et β prises deux à deux.

Exemple :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1x \\ 0x & 0y \end{pmatrix} \vee \begin{pmatrix} 1z & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 11z & 1x1z & 11 & 1x1 \\ 0x0 & 0y0 & 0x0 & 0y0 \end{pmatrix}.$$

A tout tableau α nous associerons le tableau $-\alpha$ défini par les deux règles

1°

$$-\begin{pmatrix} x_1 \ldots x_n \\ x'_1 \ldots x'_{n'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \ldots & 1 & 1x'_1 & \ldots & 1x'_{n'} \\ 0x_1 & & 0x_n & 0 & & 0 \end{pmatrix}$$

(1 colonne donne $n + n'$ colonnes).

2° $-(\beta.\gamma) = \beta \vee -\gamma$.

THÉORÈME 6 :

$\alpha.\beta$ est f-clos équivaut à : α et β sont f-clos;
$\alpha \vee \beta$ est f-clos équivaut à : α ou β est f-clos;
— α est f-clos équivaut à : α est f-ouvert.

A tout $f \in \vec{\mathrm{E}}$ associons alors l'ensemble C_f des tableaux qui sont f-clos, on obtient alors :

THÉORÈME 7. — *$\ddot{\mathrm{E}}$ est un ensemble préboolien pour la multiplication et la négation précédemment définies et pour la famille déductive $(C_f)_{\vec{\mathrm{E}}}$.*

D'après le théorème 5, T sera ici l'ensemble des tableaux clos. Nous pouvons alors résoudre le problème (U) posé au début de ce paragraphe en prenant $P(E) = \ddot{\mathrm{E}}$ et l'application h définie par

$$h(x) = \left\langle \begin{matrix} 1 \\ 0x \end{matrix} \right\rangle.$$

Etant donné un ensemble prébooléien quelconque $F(T', R')$ et une application f de E dans F, nous définirons une application g de $\ddot{\mathrm{E}}$ dans F de la façon suivante :

a. si le tableau α n'a qu'une colonne : — si α est clos (resp. infermable), on pose $g(\alpha) = u$ (resp. $-u$), où u est un élément choisi de T'; — si α n'est ni clos ni infermable, il y a des éléments de E dans l'un au moins de ses deux blocs, soit $\xi_1 \ldots \xi_m$ (resp. $\xi'_1 \ldots \xi'_{m'}$) le sous-bloc supérieur (resp. inférieur) composé d'éléments de E, on posera alors

$$g(\alpha) = f(\xi'_1) \vee (\ldots \vee (f(\xi'_{m'}) \vee (-f(\xi_1) \vee (\ldots \vee (-f(\xi_m)) \ldots));$$

b. si α a plusieurs colonnes on pose la règle $g(\beta.\gamma) = g(\beta).g(\gamma)$.

On vérifie aisément qu'une telle application g est un préhomomorphisme de $\ddot{\mathrm{E}}$ dans F et que $f = g_0 h$.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) BOURBAKI, *Éléments de Mathématique*, Hermann, Paris, 1re partie, livre II, chap. III, appendice III, p. 131.

ALGÈBRE. — *Sur la localisation des racines des équations réciproques.* Note de M. **MAURICE PARODI**, présentée par M. Henri Villat.

En supposant éliminées les racines $+1$ et -1, une équation réciproque s'écrit

$$(1) \qquad x^{2n} + a_1 x^{2n-1} + \ldots + a_n x^n + \ldots + a_1 x + 1 = 0,$$

les coefficients équidistants des extrêmes étant égaux.

Les méthodes classiques de localisation, par exemple celle de Gerchgorin

permettent d'établir que les racines de l'équation (1) se situent dans le domaine (Ω) réunion des circonférences d'équations

$$|x| \leqq 1,$$
$$|x + a_1| \leqq 1 + |a_1| + 2 \sum_{k=2}^{n} |a_k|.$$

Mais cette localisation s'obtient sans tenir compte du fait que l'équation est réciproque, donc susceptible d'abaissement.

Posant

$$x + \frac{1}{x} = z,$$

on sait que (1) peut se transformer en l'équation

$$\text{(2)} \qquad V_n(z) + a_1 V_{n-1}(z) + \ldots + a_{n-1} V_1(z) + a_n = 0,$$

les polynomes $V_n(z)$ satisfaisant à la relation de récurrence

$$V_n(z) - z V_{n-1}(z) + V_{n-2}(z) = 0$$

avec

$$V_0(z) = 2, \qquad V_1(z) = z.$$

Le théorème de substitution permet d'écrire immédiatement le premier membre de l'équation (2) sous forme de déterminant; il vient alors l'équation

$$\text{(2')} \qquad \begin{vmatrix} -z & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -z & 1 & \ldots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ . & \ldots & . & \ldots & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & -z & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & +z & 0 \\ a_1 & a_2 & a_3 & \ldots & a_{n-2} & a_{n-1} & -a_n & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Diverses conséquences résultent de cette écriture.

I. D'après le théorème classique de M. Hadamard, qui donne des conditions suffisantes de non-annulation d'un déterminant, il apparaît que (2′) ne peut être satisfaite lorsque

$$|z| > 3,$$
$$1 > |a_1| + |a_2| + \ldots + |a_n|.$$

D'où la propriété : si

$$\text{(3)} \qquad 1 > |a_1| + \ldots + |a_n|,$$

l'équation (2′) a toutes ses racines situées dans le domaine circulaire

$$\text{(4)} \qquad |z| \leqq 3.$$

Ainsi, si (3) est vérifiée, l'équation réciproque (1) a toutes ses racines dans

le domaine (Ω') transformé du domaine (4) par la transformation

$$x+\frac{1}{x}=z,$$

qu'il est facile de construire.

II. En prenant pour élément pivot de la méthode de développement de Chiò, le dernier élément de la $(n+1)^{\text{ième}}$ ligne du déterminant précédent, l'équation (2') prend la forme

$$(2'')\qquad \begin{vmatrix} -z-a_1 & 1-a_2 & -a_3 & \ldots & -a_{n-2} & -a_{n-1} & +a_n \\ 1 & -z & 1 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & -z & 2 \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & z \end{vmatrix}=0.$$

Compte tenu du théorème précité de M. Hadamard, il apparaît que les racines en z de cette équation se situent dans le domaine

$$|z|\leqq 3,$$
$$|z+a_1|\leqq|1-a_2|+|a_3|+\ldots+|a_n|.$$

Le domaine Ω_1 déduit de ce dernier par la transformation

$$x+\frac{1}{x}=z$$

définit une région du plan où se situent les racines de l'équation (1).

En définitive les racines de (1) se situent dans l'intersection de (Ω) et de (Ω_1). La localisation ainsi obtenue est souvent améliorée.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la décomposition intégrale des familles semi-spectrales en opérateurs qui sortent de l'espace de Hilbert.* Note (*) de M. **Ciprian Foias**, présentée par M. Jean Leray.

On donne une décomposition intégrale des familles semi-spectrales d'un espace hilbertien de type dénombrable en opérateurs qui sortent de cet espace. On donne la relation entre ces opérateurs, la multiplicité et l'invariance unitaire des familles spectrales.

1. Soit T un espace localement compact, dénombrable à l'infini et $\mathcal{B}$ la famille des ensembles boréliens de T. Soit $\mathcal{H}$ un espace hilbertien de type dénombrable, $(e|f)$ son produit scalaire et $B(\sigma)$, $\sigma\in\mathcal{B}$, une famille semi-spectrale ([1]) dans $\mathcal{H}$. Soit $\mathcal{E}\subset\mathcal{H}$ un sous-espace, dense dans $\mathcal{H}$, muni d'une nouvelle norme $\|e\|_1$, tel que : (i) L'espace de Banach $\mathcal{E}_1$, obtenu par complétion de $\mathcal{E}$ par rapport à $\|e\|_1$, soit de type dénombrable; (ii) l'application identique de $\mathcal{E}\subset\mathcal{E}_1$ dans $\mathcal{H}$ soit nucléaire ([2]). On peut toujours

construire de tels espaces $\mathcal{E}_1$. Soit $\mathcal{E}_1^*$ l'espace de Banach des formes $\langle e^* | e \rangle$, $e \in \mathcal{E}_1$, antilinéaires et continues sur $\mathcal{E}_1$. On a $\mathcal{H} \subset \mathcal{E}_1$. Soit $\mu(\sigma)$, $\sigma \in \mathcal{B}$, une mesure positive, régulière, telle que $\mu(\sigma) = 0$ entraîne $B(\sigma) = 0$. De telles mesures existent.

Théorème 1. — *Il existe une fonction $\chi(t)$ définie sur* T *à valeurs dans* $\mathcal{L}(\mathcal{E}_1 ; \mathcal{E}_1^*)$, *uniquement déterminée μ-presque partout* (μ-p.p.), *telle que* $\|\chi(t)\|_1$ *soit μ-intégrable et*

$$(1) \qquad (B(\sigma)e \mid f) = \int_\sigma \langle \chi(t)e \mid f \rangle \, d\mu(t)$$

pour $e, f \in \mathcal{E}$ et $\sigma \in \mathcal{B}$. De plus, $\langle \chi(t)e \mid e \rangle \geq 0$ pour $t \in$ T, $e \in \mathcal{E}_1$.

Cette proposition admet une réciproque.

Théorème 2. — *Si $\chi(t) \in \mathcal{L}(\mathcal{E}_1 ; \mathcal{E}_1^*)$, $t \in$ T, est telle que $\langle \chi(t)e \mid f \rangle$ soit μ-mesurable pour tout e, $f \in \mathcal{E}_1$, $\|\chi(t)\|_1$ soit μ-intégrable et $\langle \chi(t)e \mid e \rangle \geq 0$ pour tout $e \in \mathcal{E}_1$, alors il existe une famille semi-spectrale $B(\sigma)$, $\sigma \in \mathcal{B}$, et une seule, telle que la relation* (1) *ait lieu.*

Ces deux théorèmes contiennent les résultats de G. I. Katz ([3]). On a aussi un théorème d'unicité ([4]) pour la décomposition (1).

Théorème 3. — *Soient e, $e_0 \in \mathcal{E}$ fixés et soit $\varphi(t)$ une fonction numérique, telle que pour tout $f \in \mathcal{E}$ on ait*

$$(e, f) = \int_T \varphi(t) \langle \chi(t)\, e_0 \mid f \rangle \, d\mu(t), \qquad (e \mid e) = \int_T |\varphi(t)|^2 \langle \chi(t)\, e_0 \mid e_0 \rangle \, d\mu(t).$$

Alors $\chi(t)\, e = \varphi(t) \chi(t)\, e_0$, μ-p. p.

2. En ce qui concerne la nature des opérateurs $\chi(t)$, un premier résultat est donné par le

Théorème 4. — *Les opérateurs $\chi(t)$ sont nucléaires.*

Pour préciser ce théorème, désignons par $\Omega_n (n = 0, 1, 2, \ldots)$ l'ensemble des $t \in$ T en lesquels $\chi(t)$ est de rang fini n. Le fait que ces ensembles sont μ-mesurables résulte aussi du

Théorème 5. — *Il existe une suite $\{e_n^*(t)\}$ de fonctions à valeurs dans $\mathcal{E}_1^*$, telle que la fonction $\langle e_n^*(t) \mid f \rangle$ soit μ-mesurable (quel que soit $n = 1, 2, \ldots, f \in \mathcal{E}_1$), la fonction $\sum_{n=1}^{\infty} \| e_n^*(t) \|_1^2$ soit μ-intégrable et*

$$\chi(t)\, e = \sum_{n=1}^{\infty} \overline{\langle e_n^*(t) \mid e \rangle}\, e_n^*(t) \quad (\text{dans } \mathcal{E}_1^*).$$

Pour tout $t \in \Omega_n$ on a $e_{n+1}^*(t) = e_{n+2}^*(t) = \ldots = 0$. De plus, si pour e, $e_0 \in \mathcal{E}$ on a $\chi(t)\, e = \varphi(t) \chi(t)\, e_0$, μ-p. p., où $\varphi(t)$ est une fonction numérique définie sur T, *alors pour tout n, on a $\overline{\langle e_n^*(t) \mid e \rangle} = \varphi(t) \overline{\langle e_n^*(t) \mid e_0 \rangle}$, μ-p. p.*

En particulier, des théorèmes 1 et 5 on obtient les décompositions en vecteurs propres de Gelfand et Kostutchenko ([5]) et Browder [*voir* ([4])].

Il faut remarquer que le rang des opérateurs $\chi(t)$ ne dépend pas du choix de l'espace $\mathcal{E}$ et de la norme $\|e\|_1$. En effet, si $\mathcal{E}'$ et $\|e\|'_1$ vérifient les mêmes conditions que $\mathcal{E}$ et $\|e\|_1$, et si $\chi'(t) \in \mathcal{L}(\mathcal{E}'_1; \mathcal{E}'^*_1)$ sont les opérateurs de décomposition de $B(\sigma)$, on a le

THÉORÈME 6. — *$\chi(t)$ et $\chi'(t)$ ont le même rang* μ-p. p.

3. Supposons que $B(\sigma) = E(\sigma)$ est une famille spectrale [*voir* (1)].

THÉORÈME 7. — *La famille spectrale $E(\sigma)$ est de multiplicité $\leq n$ si et seulement si le rang des opérateurs $\chi(t)$ est $\leq n$,* μ-p. p. *Si, en plus,* $\mu(\Omega_n) \neq 0$, *la famille $E(\sigma)$ est de multiplicité n.*

Soit maintenant $B'(\sigma) = E'(\sigma)$ une autre famille spectrale. Soit $\mu(\sigma)$ une mesure positive régulière telle que $\mu(\sigma) = 0$ entraîne $E(\sigma) = E'(\sigma') = 0$.

Soient enfin $\chi(t) \in \mathcal{L}(\mathcal{E}_1; \mathcal{E}^*_1)$ et $\chi'(t) \in \mathcal{L}(\mathcal{E}'_1; \mathcal{E}'^*_1)$ les opérateurs de décomposition de $E(\sigma)$, resp. $E'(\sigma)$.

THÉORÈME 8. — *Les familles $E(\sigma)$ et $E'(\sigma)$ sont unitairement équivalentes si et seulement si les opérateurs $\chi(t)$ et $\chi'(t)$ ont le même rang* μ-p. p.

La correspondance avec « the reduction theory » de J. von Neumann est évidente. L'utilisation des opérateurs $\chi(t)$, $t \in T$, permet d'éviter les champs de vecteurs.

Le développement de ce travail (en particulier les résultats du n° 3 pour le cas des familles semi-spectrales) paraîtra dans les *Acta Scientiarum Mathematicarum.*

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) C'est-à-dire une famille d'opérateurs symétriques de $\mathcal{H}$, telle que $0 \leq B(\sigma) \leq 1$ et $(B(\sigma)e \mid e)$ soit une mesure régulière pour tout $e \in \mathcal{H}$. Si, en outre, $B(\sigma)$ sont des projections de $\mathcal{H}$ et si $B(T) = 1$ alors la famille est spectrale.

(2) C'est-à-dire, qu'il existe une suite $\{e^*_n\} \subset \mathcal{E}^*_1$ et une suite $\{e_n\} \subset \mathcal{H}$, telles que $e = \Sigma \overline{\langle e^*_n \mid e \rangle} e_n$ pour tout $e \in \mathcal{E}$, où la série converge dans $\mathcal{H}$ et $\Sigma \|e^*_n\|_1 \|e\| < +\infty$.

(3) *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **119**, n° 1, 1958, choix particulier de $\mathcal{E}$ et $\|e\|_1$, $T = R^1$.

(4) Résultat obtenu sous une autre forme aussi par F. E. BROWDER, *Amer. J. Math.*, **80**, n° 2, 1958, dans le cas $T = R^2$.

(5) *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **103**, n° 3, 1955.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la résolution de certaines égalités entre opérateurs linéaires différentiels.* Note (*) de M. **HENRI MASCART**, présentée par M. Paul Montel.

Une telle égalité a pour solution le produit à droite ou à gauche par une solution particulière d'un opérateur linéaire quelconque d'un type précédemment étudié.

1. Si D est le symbole de la dérivation, on considère l'égalité

$$D^\beta L = LQ \quad (\beta \text{ entier positif}), \qquad (1)$$

où les opérateurs connu Q et inconnu L font correspondre une fonction analytique à une fonction analytique et sont applicables à une classe $\mathcal{C}$ de fonctions fermée par Q. Si A est une solution particulière, appliquant la classe $\mathcal{C}$ sur la classe $\mathcal{C}'$ des fonctions $A(f)$ correspondantes, et si M est un opérateur quelconque, permutable avec D^β et applicable à toutes les fonctions de $\mathcal{C}'$, le produit MA est solution de (1). Si de plus A admet un inverse unique à droite et à gauche $\bar{A}$, c'est-à-dire applique biunivoquement la classe $\mathcal{C}$ sur la classe $\mathcal{C}'$, on obtient ainsi toutes les solutions de (1) applicables à toutes les fonctions de $\mathcal{C}$; en effet on a $Q = \bar{A}D^\beta A$ et (1) devient $D^\beta L\bar{A} = L\bar{A}D^\beta$, d'où $L = MA$; inversement la connaissance d'un tel opérateur A conduit de façon unique à l'égalité (1) correspondante par $Q = \bar{A}D^\beta A$, à condition que $\mathcal{C}'$ soit fermée par D^β. Si A est permutable avec un opérateur M déterminé, le produit MQ est permutable, car on a $D^\beta AM = AQM = D^\beta MA = MAQ = AMQ$.

On se borne en général au cas d'opérateurs Q et L linéaires, car les opérateurs M linéaires ont fait l'objet d'une étude antérieure ([1]). Si A est permutable avec D^β et applicable à toutes les fonctions entières de croissance (σ, τ) avec $\sigma < 1$, ainsi que M, tout opérateur permutable avec D^β et applicable aux mêmes fonctions peut se mettre sous la forme MA dans le cas où A admet un inverse unique. On obtient le même résultat si A est permutable avec D^γ et admet un inverse unique dans le cas où γ est un diviseur de β.

2. *Exemples*. — *a*. Soit Δ un domaine simplement connexe où la fonction $g(z)$ est holomorphe et ne s'annule pas. Le produit P_g fait correspondre à la fonction $f(z)$ holomorphe dans Δ le produit $f(z)g(z)$. Pour $\beta = 1$ et $A = P_g$ on a

$$Q = P_{\frac{1}{g}} D P_g, \qquad Q(f) = f'(z) + \varphi(z) f(z), \qquad \varphi(z) = \frac{g'(z)}{g(z)}.$$

Inversement, si $\varphi(z)$ est holomorphe dans Δ, l'égalité (1) correspondante

$$\{L(f)\}' = L(f' + \varphi f), \qquad \text{soit} \quad DL = L(D + P_\varphi)$$

se résout pour les fonctions holomorphes dans Δ en posant

$$g(z) = e^{\int_{z_0}^{z} \varphi(z)\, dz};$$

si l'on modifie z_0 intérieur à Δ, on multiplie $g(z)$ par une constante.

b. Soit $\bar{\Delta}$ un domaine simplement connexe dont la fonction univalente $g(z)$ donne la représentation conforme sur un domaine Δ et $\bar{g}(z)$ la fonction inverse de $g(z)$. La substitution S_g fait correspondre à la fonction $f(z)$ holomorphe dans Δ la fonction $f\{g(z)\}$ holomorphe dans $\bar{\Delta}$. Pour $\beta = 1$ et $A = S_g$ on a

$$Q = S_{\bar{g}} D S_g, \qquad Q(f) = \psi(z) f'(z), \qquad \psi(z) = \frac{1}{\bar{g}'(z)}.$$

Inversement, si $\psi(z)$ est une fonction holomorphe non nulle dans Δ, l'égalité (1) correspondante

$$\{L(f)\}' = L(\psi f'), \qquad \text{soit} \quad DL = LP_\psi D$$

se résout pour les fonctions $f(z)$ holomorphes dans Δ en posant

$$\bar{g}(z) = \int_{z_0}^{z} \frac{dz}{\psi(z)};$$

on choisit Δ suffisamment petit pour que $\bar{g}(z)$ y soit univalente; si l'on modifie z_0, on remplace $g(z)$ par $g(z+a)$ avec a constant et l'on déplace Δ par translation.

3. On obtient des résultats généraux analogues à partir d'une solution particulière B de l'égalité $D^\alpha B = BQ$. Ainsi dans le cas où B admet un inverse unique à droite et à gauche $\bar{B}$, c'est-à-dire applique biunivoquement la classe $\mathcal{C}$ sur la classe $\mathcal{C}''$, toutes les solutions de l'égalité (1) applicables à toutes les fonctions de $\mathcal{C}$ sont de la forme $L = NB$, où N est un opérateur quelconque tel que $D^\beta N = ND^\alpha$, et applicable à toutes les fonctions de $\mathcal{C}''$; car on a $Q = \bar{B}D^\alpha B$ et $D^\beta L\bar{B} = L\bar{B}D^\alpha$. Si $\alpha > \beta$ la connaissance d'un tel opérateur B permet de résoudre l'égalité (1) si l'on se borne au cas des opérateurs linéaires et si la classe $\mathcal{C}''$ est celle de toutes les fonctions entières de croissance (σ, τ) avec $\sigma < 1$; on ne connaît pas alors de solution particulière A possédant un inverse unique à droite et à gauche [2].

Par exemple si B est un opérateur linéaire, permutable avec $P_z D$, soit

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n, \qquad B(f) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n a_n z^n,$$

où aucune des constantes b_n n'est nulle, B admet un inverse unique $\bar{B}$. D'où

$$Q = CD^\alpha, \qquad C(f) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n a_n z^n, \qquad c_n = \frac{b_{n+\alpha}}{b_n}.$$

Inversement si C est un opérateur linéaire, permutable avec $P_z D$, défini par les coefficients c_n non nuls, l'égalité (1) correspondante

$$D^\beta L = LCD^\alpha$$

se résout, sous condition d'application aux fonctions de $\mathcal{C}$, en posant

$$b_k = 1, \qquad b_{k+\alpha q} = \prod_{r=0}^{q-1} c_{k+\alpha r} \qquad (0 \leq k < \alpha,\ q > 0).$$

4. On peut faire une étude analogue à la précédente avec l'égalité

$$(2) \qquad QL = LD^\alpha \qquad (\alpha \text{ entier positif}).$$

Si A est une solution particulière, appliquant la classe $\mathcal{C}_1$ sur la classe $\mathcal{C}'$ fermée par Q et si M est un opérateur quelconque, permutable avec D^α et appliquant une classe $\mathcal{C}$ sur la classe $\mathcal{C}_1$, le produit AM est une solution de (2) appliquant une classe de fonctions sur $\mathcal{C}'$. On obtient toutes les solutions possédant cette propriété si A admet un inverse unique à droite et à gauche $\bar{A}$, car $Q = AD^\alpha\bar{A}$ conduit à $D^\alpha\bar{A}L = \bar{A}LD^\alpha$, soit $L = AM$; inversement à chaque opérateur A appliquant biunivoquement la classe $\mathcal{C}_1$ fermée par D^α sur la classe $\mathcal{C}'$ correspond une égalité (2) particulière. Si A est permutable avec un opérateur M déterminé, il en est de même de Q.

On se borne aux opérateurs Q et L linéaires. Si A est un opérateur permutable avec D^α et tel que la classe $\mathcal{C}'$ soit celle de toutes les fonctions entières de croissance (σ, τ) avec $\sigma < 1$, ainsi que M, tout opérateur permutable avec D^α et appliquant une classe de fonctions sur $\mathcal{C}'$ peut se mettre sous la forme AM dans le cas où A admet un inverse unique.

Si $g(z)$ est la fonction définie en $2a$, en posant $\alpha = 1$ et $A = P_{1/g}$ on obtient l'égalité $(D + P_\varphi)L = LD$ qui se résout d'une façon analogue en se plaçant dans une classe de fonctions $f(z)$ telles que $M(f)$ soit holomorphe dans Δ. Par contre si $g(z)$ est la fonction définie en $2b$, $\alpha = 1$ et $A = S_{\bar{g}}$ conduisent à l'égalité $P_\psi DL = LD$ qui se résout comme ci-dessus pour les fonctions $f(z)$ telles que $M(f)$ soit holomorphe dans $\bar{\Delta}$.

Une solution particulière B de l'égalité $QB = BD^\beta$, admettant un inverse unique à droite et à gauche $\bar{B}$, permet aussi de résoudre l'égalité (2); car on a $L = BN$, où N est un opérateur quelconque tel que $D^\beta N = ND^\alpha$. On peut ainsi résoudre une égalité de la forme $CD^\beta L = LD^\alpha$, où C est un opérateur permutable avec $P_z D$, défini par les coefficients c_n non nuls; on a $L = BN$ où l'opérateur B permutable avec $P_z D$ est défini par les coefficients b_n :

$$b_{k'} = 1, \qquad b_{k'+\beta q} = \frac{1}{\prod_{r=0}^{q-1} c_{k'+\beta r}} \qquad (0 \leqq k' < \beta,\ q > 0).$$

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) H. MASCART, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3307.

(2) H. MASCART, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 627.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Saturation de certains procédés de sommation.* Note (*) de M. **HENRI BUCHWALTER**, présentée par M. Jean Leray.

Les procédés de sommation Γ étudiés sont déterminés par la donnée des constantes réelles γ_ω^k telles que

$$\Gamma_\omega(S) = \sum_0^\infty \gamma_\omega^k u_k \qquad \text{lorsque} \quad S = \sum_0^\infty u_k.$$

La variable ω décrit N ou R_+ et tend vers $+\infty$. On impose aux constantes γ_ω^k de vérifier les conditions de Tœplitz assurant la permanence du procédé Γ.

J. Favard a montré [4] que le comportement de $|1-\gamma_\omega^k|$ pour k fixé, ω tendant vers $+\infty$, suffisait à déterminer, en général, l'existence d'une classe de saturation et l'approximation de saturation correspondante.

Par exemple si l'on suppose $1-\gamma_\omega^k \sim \lambda_k \varphi(\omega)$ pour k fixé, $\omega \to +\infty$, l'approximation de saturation est $O[\varphi(\omega)]$. Le but de cette Note est de montrer que, tout au moins pour les séries de Fourier des espaces $C(-\pi, +\pi)$ et $L^p(-\pi, +\pi)$, $p \geq 1$, la classe de saturation de Γ ne dépend, dans des cas assez généraux, que de la donnée de la suite $\lambda = (\lambda_k)$.

Définition 1. — *Étant données une suite $\lambda = (\lambda_k)$ et une fonction $\varphi(\omega)$ telles que :*

(A) $\quad 0 \leq \lambda_0 < \lambda_k < \lambda_{k+1} \to +\infty; \qquad \lambda_{k+1} = O(\lambda_k),$

(A') $\quad \varphi(\omega)$ est positive pour $\omega \geq 0$ et tend vers zéro à l'infini,

on dit que le procédé Γ appartient à la classe $T(\lambda, \varphi)$ lorsque :

a. $\sum_{k=0}^{\infty} |\gamma_\omega^k| < +\infty$ *pour tout ω fini ;*

b. $1-\gamma_\omega^k \sim \lambda_k \varphi(\omega)$ *pour k fixé, $\omega \to +\infty$.*

Définition 2. — *Γ est dit de plus λ-convexe si :*

c. les suites $(\gamma_\omega^k)_{k\geq 0}$ et $[(\gamma_\omega^k - \gamma_\omega^{k+1})/(\lambda_{k+1}-\lambda_k)]_{k\geq 0}$ sont décroissantes vers 0 pour tout ω fini assez grand.

Exemple 1. — Le procédé de Riesz A défini par $A_n(S) = \sum_0^{n-1} [1-(\lambda_k/\lambda_n)] u_k$ appartient évidemment à la classe $T(\lambda, \lambda_n^{-1})$ et est λ-convexe. Il est dit associé à la suite λ.

Exemple 2. — Lorsque $\lambda = (k)$, Γ est λ-convexe dès que la suite $(\gamma_\omega^k)_{k\geq 0}$ est convexe et décroissante vers zéro. Le procédé A associé se réduit au procédé de Césaro $(C, 1)$.

On étudie la sommation des séries de Fourier dans les espaces $C(-\pi, +\pi)$ et $L^p(-\pi, +\pi)$ pour $p \geq 1$. Pour tout $f \in L^p$ ou C on pose $f \sim \sum_0^\infty A_k(x)$ avec $A_k(x) = a_k \cos kx + b_k \sin kx$. $\sum_1^\infty \overline{A}_k(x)$ désigne la série conjuguée de la série de Fourier de f.

On peut alors montrer :

Théorème. — *Soit Γ un procédé λ-convexe appartenant à la classe $T(\lambda, \varphi)$. Lorsque la suite $\lambda = (\lambda_k)$ vérifie, outre (A), la condition :*

(B) $$\sum_1^{n-1} k|\lambda_{k-1} - 2\lambda_k + \lambda_{k+1}| + n(\lambda_n - \lambda_{n-1}) = O(\lambda_n).$$

le procédé Γ *se sature à l'approximation* $O[\varphi(\omega)]$ *et sa classe de saturation, identique à celle du procédé* Λ *de Riesz associé, est la variété linéaire* Σ *définie par*

$$\text{dans } C: \qquad f\in\Sigma \Leftrightarrow G=\sum_{1}^{\infty}\frac{\lambda_k}{k}\bar{A}_k(x)\in \mathrm{Lip}\,1;$$

$$\text{dans } L^1: \qquad f\in\Sigma \Leftrightarrow G\sim\sum_{1}^{\infty}\frac{\lambda_k}{k}\bar{A}_k(x) \text{ est à variation bornée};$$

$$\text{dans } L^p\,(p>1): \quad f\in\Sigma \Leftrightarrow g\sim\sum_{0}^{\infty}\lambda_k A_k(x)\in L^p.$$

La condition (B) *est, en particulier, obtenue lorsque :*

(B_1) *La suite* $\lambda=(\lambda_k)$ *est convexe et* $n(\lambda_n-\lambda_{n-1})=O(\lambda_n)$;

(B_1) *La suite* $\lambda=(\lambda_k)$ *est concave.*

Applications. — 1° *Procédés de puissance.* — Le procédé Γ défini par

$$\Gamma_r(S)=\frac{1}{p(r)}\sum_{0}^{\infty}\alpha_k S_k r^k \qquad \text{pour} \quad S=(S_k),$$

où $p(r)=\sum_{0}^{\infty}\alpha_k r^k$, $\alpha_k>0$, $\Sigma\alpha_k=+\infty$, $r\to 1-0$, appartient à la classe $T(\lambda,\varphi)$ et est λ-convexe avec

$$\varphi(r)=\frac{1}{p(r)}, \qquad \lambda_0=0, \qquad \lambda_k=\alpha_0+\ldots+\alpha_{k-1} \qquad (k>0).$$

On connaît donc la classe de saturation de Γ dès que la condition

$$(B^*) \qquad \sum_{1}^{n} k\,|\alpha_k-\alpha_{k-1}|+(n+1)\alpha_n=O[\alpha_0+\ldots+\alpha_n] \quad \text{est vérifiée.}$$

En particulier si :

(B_1^*) La suite (α_k) est croissante et $\alpha_n=O[\alpha_0+\ldots+\alpha_{n-1}]$;

(B_2^*) La suite (α_k) est décroissante.

Pour $\alpha_k=1$, on obtient le procédé d'Abel et le résultat de P. L. Butzer ([3]).

2° Lemme. — *Soient* Γ *et* Δ *deux procédés définis par*

$$\Gamma_n(S)=\sum_{0}^{\infty}\gamma_n^k u_k \qquad \text{et} \qquad \Delta_\omega(S)=\sum_{0}^{\infty}\delta_\omega^k S_k.$$

Si Γ *est* λ*-convexe et appartient à la classe* $T(\lambda,\varphi)$ *et si* $\delta_\omega^k\geq 0$ *et*

$$\delta_\omega^k=o_k[\psi(\omega)] \qquad \text{où} \quad \psi(\omega)=\sum_{0}^{\infty}\delta_\omega^k\varphi(k),$$

le procédé $\Delta_0\Gamma$ *est aussi* λ*-convexe et appartient à la classe* $T(\lambda,\psi)$.

En particulier $(H,p)=(C,1)^p$ est λ-convexe et situé dans la classe $T(\lambda,\varphi_p)$

pour

$$\lambda_k = k \qquad \text{et} \qquad \varphi_p(n) = \frac{1}{(p-1)!}\,\frac{\operatorname{Log}^{p-1} n}{n}.$$

On retrouve un résultat de S. Aljančić (²).

3° *Le procédé* L *de Lambert* défini par

$$L_\xi(S) = \sum_0^\infty \gamma_\xi^k u_k \qquad \text{où} \quad \gamma_\xi^k = \frac{k\xi\, e^{-k\xi}}{1 - e^{-k\xi}}, \qquad \xi \to +0,$$

est k-convexe et appartient à $T(k, \xi/2)$. Il se sature donc à l'approximation $O(\xi)$ et sa classe de saturation est identique à celle du procédé (C, 1) de Fejer, déterminée par M. Zamansky (⁵) pour l'espace C, et par Alexits (¹) pour les espaces L^p.

(*) Séance du 9 février 1959.

(¹) Alexits, *Acta Math. Hung.*, 3, 1952, p. 29-42.

(²) Aljančić, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2567.

(³) Butzer, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1473.

(⁴) Favard, *J. Math. pures et appl.*, 36, 1957, p. 359-372.

(⁵) Zamansky, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 66, 1949, p. 19-93.

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Sur les fonctions de Legendre associées.* Note de M. **Blagoj S. Popov**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons de donner des résultats nouveaux concernant les fonctions de Legendre associées. On sait que les fonctions de cette espèce interviennent dans divers problèmes (¹), (²).

1. Ce sont les fonctions définies d'après Ferrers (²) par la relation

$$P_n^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_n(x)}{dx^m} \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots; \ -1 < x < 1),$$

où $P_n(x)$ est la fonction de Legendre.

Des transformations simples que nous ne pensons pas reproduire dans cette Note, nous ont conduit, pour le produit de deux fonctions de Legendre associées, au résultat suivant

$$P_m^r(x)\,P_n^s(x) = 2^r \sum_{k=0}^{\lambda} \frac{A_{m-k}^{-r} A_{k,-r} A_{n-k}^{-s}}{A_{m+n-r-k}^{s}}\,\frac{(m+n-r-s-2k)!}{(m+n-r+s-2k)!}\,\frac{2m+2n-2r-4k+1}{2m+2n-2r-2k+1}$$
$$\times {}_4F_3\left[\begin{matrix} r-s,\ k+r-m,\ \frac{1}{2}-s,\ -k, \\ n+1-s-k,\ k+r-m-n-s,\ \frac{1}{2}+r \end{matrix}\ 1\right](1-x^2)^{\frac{r}{2}} P_{m+n-r-2k}^{s}(x),$$

où

$$A_{k,r} = \frac{\left(\frac{1}{2} - r\right)_k}{k\,!}, \qquad A_s^m = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)_s}{(m+s)\,!},$$

$${}_4F_3\left[\begin{matrix}\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ a, b, c\end{matrix}\; x\right] = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_k (\beta)_k (\gamma)_k (\delta)_k}{(a)_k (b)_k (c)_k} \frac{x^k}{k\,!},$$

$$(\alpha)_k = \alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+k-1), \qquad (\alpha)_0 = 1,$$

$$\lambda = \min(m-r,\, n-s).$$

(m, n des nombres naturels ou 0).

Il est évident que cette formule renferme comme cas particuliers des résultats déjà connus, de Bailey ([3]) si l'on prend $r = s$, et de Neumann-Adams sur la composition des polynomes de Legendre en prenant $r = s = 0$.

De plus, elle nous donne la possibilité de trouver une composition des fonctions de Legendre associées d'un nombre quelconque.

2. Considérons, comme application de relation précédente l'intégrale

$$I_{m,n:r,s}^{(-1,1)} = \int_{-1}^{1} P_m^r(x)\, P_n^s(x)\, dx.$$

On trouve

$$I_{m,n:r,s}^{(-1,1)} = 0, \qquad (m+n-r-s = 2\nu+1)$$

$$= 2^{2r+1}\Gamma\left(\frac{r+s}{2}+1\right) \sum_{k=0}^{\lambda} \frac{A_{m-k}^{-r} A_{k,-r} A_{n-k}^{-s}}{A_{m+n-r-k}^{s}} \frac{\Gamma\left(\frac{m+n}{2} - k + 1\right)}{(m+n-2k+1)\,!} \left(\frac{s-r}{2}\right)_{\nu-k}$$

$$\times \frac{(m+n-r-s-2k)\,!}{(s+\nu-k)\,!\,(\nu-k)\,!} \frac{2m+2n-2r-4k+1}{2m+2n-2r-2k+1}$$

$$\times {}_4F_3\left[\begin{matrix} r-s,\; k+r-m,\; \frac{1}{2}-s,\; -k_1, \\ n+1-s-k,\; k+r-m-n-s,\; \frac{1}{2}+r \end{matrix}\; 1\right],$$

$$(m+n-r-s = 2\nu).$$

On a aussi

$$\int_{-1}^{1} x^{n-m} P_m^r(x)\, P_n^r(x)\, dx = 2^{m-n} \frac{(n+r)\,!\,\Gamma\left(m+\frac{1}{2}\right)}{(m-r)\,!\,\Gamma\left(n+\frac{3}{2}\right)}.$$

Dans un cas particulier, nous avons

$$\int_{-1}^{1} x P_n^r(x)\, P_{n-1}^r(x)\, dx = \frac{2}{4n^2-1} \frac{(n+r)\,!}{(n-r-1)\,!}$$

formule qui se trouve incorrecte dans diverses Notes ([4]), ([5]).

([1]) W. WEIZEL, *Lehrbuch der Theoretische physik*, B 11, 1950, S. 865.

([2]) E. WHITTAKER-G. N. WATSON, *A course of modern analysis*, 1952.

([3]) W. N. Bailey, *Quart. J. math.*, Oxford, 11, 1941, p. 30.
([4]) E. W. Hobson, *The theory of spherical and ellipsoïdal harmonics*, 1931.
([5]) L. Kuipers, *Monaths. Math.*, B. 63, H. 1, 1959, p. 31.

(*Institut de Mathématiques, Skopje Yougoslavie*, post. fah. 146.)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Variétés maximales, homogénéité ergodique.* Note de M. **André Régnier**, présentée par M. Georges Darmois.

Définition I. — Une variété linéaire V d'un espace de Banach $\mathcal{B}$ est dite maximale lorsque toute variété linéaire contenant V ne peut être que V ou $\mathcal{B}$.

Si W est une variété linéaire fermée de $\mathcal{B}$, V sera dite maximale dans W si elle est variété maximale de l'espace de Banach W.

Lemme 1. — *$\mathcal{B}$ étant un espace de Banach et* V *une de ses variétés linéaires les trois énoncés suivants sont équivalents :*

1° V *est maximale;*

2° *Si x et y sont des éléments de $\mathcal{B}$ qui n'appartiennent pas à* V *on peut trouver deux scalaires λ et μ tels que $\lambda x - \mu y \in V$, $\lambda\mu \neq 0$;*

3° *Il existe $x_0 \in \mathcal{B}$ et une fonctionnelle linéaire continue $a(x)$ tels que pour tout $x \in \mathcal{B}$ on ait $x - a(x)x_0 \in V$.*

Définition II. — Soit E une partie $\{x_\alpha\}$ bornée d'un espace de Banach $\mathcal{B}$. Nous appellerons V la variété linéaire fermée engendrée par E, V_0 celle engendrée par l'ensemble des éléments de la forme $x_\alpha - x_\beta$, K_1 la fermeture de l'ensemble des combinaisons linéaires finies $\sum_\alpha \lambda_\alpha x_\alpha$ où $\sum_\alpha \lambda_\alpha = 1$ et K l'ensemble des éléments de la forme $\lim_n \sum_\alpha \lambda_{\alpha,n} x_\alpha$, $0 < \overline{\lim_n} \left| \sum_\alpha \lambda_{\alpha,n} \right| < \infty$ (pour chaque n des $\lambda_{\alpha,n}$ en nombre fini seulement sont non nuls.)

Lemme 2. — *On a les propositions suivantes :*

A. V_0 *est l'ensemble des* $\lim_n \sum_\alpha \lambda_{\alpha,n} x$ *avec* $\lim_n \sum \lambda_{\alpha,n} = 0$, *ainsi que la fermeture de l'ensemble des* $\sum \lambda_\alpha x_\alpha$ *avec* $\sum \lambda_\alpha = 0$.

B. $K = \bigcup_{\lambda \neq 0} \lambda K_1$.

C. *Les six conditions suivantes sont équivalentes*.

1° $K \ni 0$;

2° $K_1 \ni 0$;

3° $K \cap V_0 \neq \emptyset$;

4° $V_0 = V$;

5° $\inf_{\sum \lambda_\alpha = 1} \left\| \sum \lambda_\alpha x_\alpha \right\| = 0$;

6° *il n'existe pas de fonctionnelle linéaire continue qui soit constante et non nulle sur* E.

D. $V_0 \cup K = V$.

E. V_0 *est maximale dans* V.

F. *Dans la définition de* K *on peut remplacer la convergence forte par la convergence faible.*

2. Appelons A soit l'ensemble N_+ des entiers $\geqq 0$, soit l'ensemble R_+ des réels $\geqq 0$. Soit $\mathcal{B} \ni x$ un espace de Banach réel ou complexe et T_α, $\alpha \in A$ un semi-groupe abélien de contractions de $\mathcal{B}$, c'est-à-dire une famille d'opérateurs linéaires de $\mathcal{B}$ vérifiant

$$\| T_\alpha x \| \leqq \| x \|, \qquad T_\alpha T_\beta = T_\beta T_\alpha = T_{\alpha+\beta}, \qquad T_0 x = x.$$

Lorsque $A = N_+$ nous poserons

$$S_\alpha x = \frac{1}{\alpha} \int_0^\alpha T_\beta x \, d\beta = \frac{1}{\alpha} \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} T_\beta x.$$

Lorsque $A = R_+$ nous supposerons que T_α est fortement intégrable et l'intégrale sera celle de Bochner. Un élément x de $\mathcal{B}$ est dit ergodique lorsque $S_\alpha x$ converge fortement pour $\alpha \to +\infty$. Un point fixe est un élément $x \in \mathcal{B}$ tel que $x = T_\alpha x$ pour tout α. Nous conviendrons de dire que x est ergodiquement nul si $\lim_{\alpha \to \infty} S_\alpha x = 0$,

LEMME 3. — *On a toujours*

$$\lim_\alpha \| S_\alpha x \| = \inf_{\sum \lambda_\alpha = 1} \left\| \sum \lambda_\alpha T_\alpha x \right\| = \inf_\alpha \| S_\alpha x \|.$$

Définition III. — Nous dirons que x et y sont ergodiquement homogènes si l'on peut trouver λ et μ tels que $\lambda\mu \neq 0$ et $\lambda x - \mu y$ soit ergodiquement nul. $\{T_\alpha\}$ sera dit ergodiquement homogène si deux éléments sont forcément ergodiquement homogènes lorsqu'aucun des deux n'est ergodiquement nul.

THÉORÈME 1. — *Pour que* $\{T_\alpha\}$ *soit ergodiquement homogène, il faut et il suffit que la variété des éléments ergodiquement nuls soit maximale.*

Définition IV. — Soit maintenant un $x \in \mathcal{B}$ et $\{T_\alpha\}$. Nous appellerons variété primitive de x, ou $V(x)$, la variété linéaire fermée engendrée par les $\{T_\alpha x\}$.

$V(x)$ est une variété invariante pour tous les T_α. La famille des restrictions des T_α à $V(x)$ est un semi-groupe de contractions.

THÉORÈME 2. — *La restriction de* $\{T_\alpha\}$ *à une variété primitive est toujours ergodiquement homogène. Pour que x soit ergodiquement nul, il faut et il suffit qu'il n'existe aucune fonctionnelle linéaire continue qui soit constante et non nulle sur l'ensemble des* $T_\alpha x$. *Pour que x soit ergodique et non ergodiquement nul il faut et il suffit que la variété primitive* $V(x)$ *contienne un point fixe non nul. La variété*

linéaire fermée engendrée par l'ensemble des $T_\alpha x - T_\beta x$, *pour* x *fixé, est l'ensemble des ergodiquement nuls appartenant à la variété primitive* $V(x)$.

Définition V. — x étant un élément de $\mathcal{B}$ et T_α un semi-groupe de contractions, nous appellerons $K(x)$ l'ensemble des éléments de $\mathcal{B}$ qui sont limites faibles de suites de la forme

$$y_n = \sum_\alpha \lambda_{\alpha,n} T_\alpha x, \qquad 0 < \overline{\lim_n} \left| \sum \lambda_{\alpha,n} \right| < \infty .$$

THÉORÈME 3. — *Tout élément de* $K(x)$ *est ergodique ou aucun ne l'est. Pour que* x *soit ergodique il faut et il suffit que* $K(x)$ *contienne un point fixe.*

Par ailleurs, si x est ergodique tous les $\| S_\alpha(T_\beta x - T_\gamma x) \|$ convergent uniformément vers zéro. Nous dirons qu'ils sont uniformément ergodiquement nuls. On a le

THÉORÈME 4. — *Pour que* x *soit ergodique il faut et il suffit que les* $x - T_\beta x$ *soient uniformément ergodiquement nuls.*

CALCUL DES VARIATIONS. — *Existence du plan tangent en tout point intérieur* O *d'une surface, paramétrique ou généralisée extrême, qui rend minima une intégrale double variationnelle régulière.* Note de M. **LAURENT C. YOUNG**, présentée par M. Paul Montel.

1. Nous désignerons par x un point de l'espace à trois dimensions, dont l'origine sera prise au point O, par J un bivecteur dans le même espace, et par $f(x, J)$ notre intégrand : ce dernier sera supposé continu en (x, J), convexe et positivement homogène en J, et en outre différentiable, ou plus généralement soumis à une condition de la forme

$$(1.1) \qquad |f(x, J) - f(0, J)| = O(|x|^\alpha) \qquad (\alpha > 0)$$

lorsque $x \to 0$ et que J reste borné. Nous écrirons $f_0(J) = f(0, J)$ et nous désignerons par $q(x)$ la fonction de distance du corps convexe Q dont $f_0(J)$ est la fonction d'appui. L'hypothèse de régularité sera interprétée de la façon suivante : nous supposerons que l'origine O est intérieure à Q et que la correspondance des plans d'appui de Q et des points-frontières est univoque.

Quant à la surface donnée, qui rend minima l'intégrale double de f pour un bord donné fixe B, nous la désignerons par S et nous la supposerons orientée. De plus, si c'est une surface généralisée, donc une fonctionnelle linéaire convenable, nous la supposerons extrême, c'est-à-dire qu'elle ne s'exprime pas comme moyenne de deux fonctionnelles linéaires, chacune desquelles représente une surface généralisée ayant le même bord B. Par hypothèse, l'origine O appartient au support de S mais non à celui de B. En outre, il faudrait assujettir

ce bord B à certaines conditions qu'on suppose toujours satisfaites dans les problèmes variationnels, mais pour éviter de les préciser, nous le supposerons composé, sans restreindre la généralité, d'un nombre fini ou dénombrable de courbes fermées simples orientées, situées sur Q et de longueur totale finie.

Enfin, nous désignerons par Q_r le corps convexe $q(x) \leqq r$ $(0 < r < 1)$ et par S_r la partie de S intérieure à Q_r. La surface obtenue en agrandissant S_r dans le rapport $1 : r$ sera désignée par S_r^* et nous écrirons B_r, B_r^* pour le bord de S_r et celui de S_r^*.

2. Nous montrerons d'abord qu'il existe un plan tangent *approximatif*. Nous utiliserons à cet effet la *métrique de Finsler* relative au corps convexe Q, et la forme correspondante de l'*inégalité de Cavalieri*

$$A_{r''} - A_{r'} \geqq \int_{r'}^{r''} L\, dr. \tag{2.1}$$

Nous désignerons à cet effet par A_r, ou simplement par A, l'intégrale double de f_0 sur S_r; et par L_r, ou simplement par L, une intégrale étendue à B_r de la forme $\int D.\, q(dx)$, où D est le déterminant de trois vecteurs ξ, η, ζ, conjugués par rapport à Q et tels que $q(\xi) = q(\eta) = q(\zeta) = 1$, les deux vecteurs ξ, η étant, de plus, supposés respectivement parallèles au rayon venant de l'origine et à la tangente à B_r, au point considéré. Nous nommerons A, L, *aire et longueur finslériennes*. La raison d'être de (2.1) est la suivante : Si J est produit vectoriel de $a\xi + b\zeta$, η où a, b sont scalaires, on regarde comme projection radiale de J le produit vectoriel J' de $a\xi$, η, lequel est un bivecteur tangent à Q au point ζ; donc $f_0(J) \geqq f_0(J') + (J - J')\zeta = f_0(J')$, d'où il découle qu'une aire finslérienne n'est pas moindre que sa projection radiale, et c'est cette dernière qui s'exprime du côté droit de (2.1).

En comparant S_r avec le cône du même bord dont le sommet est à l'origine, on déduit de la propriété de minimum de S_r et de (1.1) que

$$\frac{1}{2} L r \geqq A - O(r^{2+\alpha}). \tag{2.2}$$

Écrivons $A^* = A/r^2$, $L^* = L/r$, et $r^2 = t$. Par des substitutions simples, on trouve, après une intégration par parties, que dans tout intervalle

$$\int t\, dA^* \geqq -\int O\left(t^{\frac{1}{2}\alpha}\right) dt, \tag{2.3}$$

donc que A^* est la somme d'une fonction qui tend vers 0 avec r et d'une fonction croissante. Par conséquent A^* a une limite finie lorsque $r \to 0$.

Or, on déduit de (2.1) avec $r' = 0$, en écrivant $t = r^2$, que

$$A^* \geqq \frac{1}{t} \int_0^t \frac{L^*}{2}\, dt \tag{2.4}$$

et par conséquent que

$$\lim A^* \geqq \liminf \frac{L^*}{2}. \tag{2.5}$$

La limite inférieure de L^* est donc finie, il en est de même de celle de la longueur euclidienne de B_r^* et, par conséquent, il existe une suite $\{r_n\}$ de valeurs de r tendant vers o, pour laquelle $L^*/2$ tend vers sa limite inférieure et les bords B_r^* tendent faiblement (comme fonctionnelles linéaires) vers un bord C rectifiable et situé sur Q.

C'est maintenant une conséquence simple des propriétés de minimum de nos surfaces, que l'aire finslérienne d'une surface quelconque de bord C ne peut être inférieure à $\lim A^*$. Mais, d'autre part, cette aire a la valeur $\liminf L^*/2$ dans le cas du cône dont le sommet est à l'origine. Ce cône est donc une surface d'aire finslérienne minima, il se réduit par conséquent à un plan T.

On voit en même temps que (2.4) est une égalité, et l'on vérifie successivement en réduisant à l'absurde les énoncés contraires :

qu'il existe un ensemble R de valeurs de r de densité 1 à l'origine, tel que dans R, L^* tend vers sa limite inférieure;

que pour toute suite tendant vers o extraite de R, les bords B_r^* tendent faiblement vers C;

et que, pour tout r de R suffisamment petit, une bande donnée, ayant T comme plan médian, contient une partie de B_r^* de longueur finslérienne $\geqq (1-\varepsilon)L^*$.

On en déduit, en appliquant à cette bande l'inégalité de Cavalieri, que l'aire de la partie de S_r^* dans cette bande dépasse $(1-2\varepsilon)A^*$ pour tout r suffisamment petit. Du résultat correspondant pour S_r, obtenu par rétrécissement dans le rapport $r/1$, il s'ensuit que T est un plan tangent approximatif de S.

3. Il reste à montrer que le plan trouvé T est tangent *au sens ordinaire*. A cet effet, nous utiliserons la forme *euclidienne* de l'inégalité de Cavalieri.

Soit $\varepsilon > 0$ suffisamment petit, et soit E la partie de Q, composée de deux morceaux, extérieure à une bande de largeur ε ayant T pour plan médian. Soit E_ρ l'ensemble des points de E dont la distance à la frontière de E dépasse ρ. Enfin, étant donné une surface Σ, soit A_ρ l'aire de la partie de Σ contenue dans E_ρ, et soit λ_ρ la longueur de la section de Σ par la frontière de E_ρ. On aura alors

$$A_{\rho'} - A_{\rho''} \geqq \int_{\rho'}^{\rho''} \lambda_\rho \, d\rho. \tag{3.1}$$

Or, en appliquant à la fonction $(A_\rho)^{1/2}$ $(0 < \rho < \varepsilon)$ le théorème de la moyenne, on en conclut que *l'hypothèse* $A_0 < \varepsilon^3$ *implique l'existence d'une valeur de* ρ *pour laquelle*

$$0 < \rho < \varepsilon \quad \textit{et} \quad \frac{1}{4}\lambda_\rho^2 \leqq \varepsilon A_\rho. \tag{3.2}$$

Cette dernière inégalité est donc vérifiée par la surface $\Sigma = S_r^*$ pour r

suffisamment petit. Or, pour un petit ε, il s'ensuit que $A_\rho = 0$, sans quoi on pourrait modifier S_r^* de façon à contredire sa propriété de minimum. Donc, pour $r' = (1 - \varepsilon) r$, $S_{r'}$ est contenu dans la bande de largeur $3\varepsilon r$ contenant T comme plan médian : ε étant arbitraire, on en conclut que T est bien tangent à S au sens ordinaire.

Observons que la propriété de minimum de S n'a été utilisée que pour comparer S avec des surfaces qui s'en déduisent en remplaçant certaines parties de S par des disques topologiques. Notre énoncé reste donc valable, par exemple, *pour une surface paramétrique* S *qui fournit un minimum relatif*, en concurrence avec les surfaces, ayant le même bord, dont le type topologique ne dépasse pas celui de S.

Nous avons négligé la possibilité mal commode, que T varie avec $\{r_n\}$: on montrerait seulement que S possède en O au moins deux plans T, T' « tangents faibles ». Or cela conduit à une contradiction, car, de cette circonstance *intrinsèque*, on déduirait inversement deux suites $\{r_n\}$ correspondantes, et l'on trouverait que la quantité $\lim A^*$ est un multiple entier positif de l'aire finslérienne de chacune des deux sections planes correspondantes de Q : donc ces deux aires finslériennes auraient un rapport rationnel, ce qu'on exclut, pour T, T' donnés, en ajoutant à l'intégrand f une petite fonction linéaire de J seul, convenablement choisie.

HYDRAULIQUE. — *Sur le calcul de la vitesse de l'eau dans les canaux découverts.* Note (*) de M. **Alexandre Vasilescu**, transmise par M. Léopold Escande.

En utilisant l'expression de l'effort tangentiel supplémentaire qui prend naissance dans un courant plan fortement turbulent :

$$\tau = \rho l^2 \left(\frac{d\bar{u}_x}{dy}\right)^2, \qquad (1)$$

où ρ est la densité du liquide, l la « longueur du mélange » définie par L. Prandtl et $\bar{u}_x$ le composant axial de la vitesse moyenne $\bar{u}$ prise en un point quelconque du courant, nous procéderons, par la suite, à la démonstration d'une formule homogène pour la vitesse moyenne de l'eau dans les canaux.

Soit A la section d'écoulement de l'eau dans un canal, P le périmètre mouillé et R le rayon hydraulique. La section A, quelle que soit sa forme, peut souvent être considérée, en première approximation, comme une section rectangulaire ayant la base égale au périmètre mouillé P et la hauteur égale au rayon hydraulique R avec $R = A/P$.

Nous remarquons qu'en réduisant le périmètre mouillé à une droite, la section fictive d'écoulement nous permet de ramener cette étude à celle d'un phénomène plan.

Considérons maintenant un élément prismatique de liquide dont la hauteur est R, la largeur dy et la longueur dl.

Sur les faces frontales de cet élément s'exercera la même pression p, sur ses faces latérales s'exercera l'effort tangentiel supplémentaire τ, respectivement $\tau + d\tau$, et sur la base de l'élément s'exercera l'effort τ_0.

Le mouvement étant uniforme et rectiligne, l'équilibre des forces qui actionnent l'élément prismatique de liquide est exprimé par la relation

$$(2) \qquad d\tau = \gamma I \, dy - \frac{\tau_0 \, dy}{R}$$

dans laquelle

$$I = \frac{dh}{dl} = \text{la pente du canal.}$$

Après l'intégration, il résulte

$$(3) \qquad \tau = \gamma I y - \frac{\tau_0 y}{R}.$$

Plus loin, nous apprécierons l'ordre de grandeur de l'effort tangentiel supplémentaire τ, donné par l'équation (1).

Pour cela, on observe que lorsque y varie de zéro à P, la vitesse $\overline{u}_x$ peut varier avec une grandeur de l'ordre de la vitesse moyenne en section v. En d'autres termes, $y \sim P$, $dy \sim P$, $\overline{u}_x \sim v$, $d\overline{u}_x \sim v$, donc

$$(4) \qquad l^2 \left(\frac{du_x}{dy}\right)^2 \sim l_1^2 \frac{v^2}{P^2},$$

où

l_1 est la longueur moyenne du mélange.

Ces remarques étant faites, l'équation (3) prend la forme

$$(5) \qquad \gamma PI - \frac{\tau_0 P}{R} = \rho \, l_1^2 \frac{v^2}{P^2},$$

où

$$(6) \qquad \gamma RI > \tau_0 \geqq 0.$$

Pour les valeurs

$$\tau_0 = \frac{127,5}{128,7} \gamma RI = 0,99067 \gamma RI \qquad \text{et} \qquad \tau_0 = 0,$$

il résulte respectivement

$$(7) \qquad v = \frac{P\sqrt{gPI}}{10,35 \, l'_1},$$

$$(8) \qquad v = \frac{P\sqrt{gPI}}{l_1}.$$

Il est donc évident que

$$(9) \qquad 10,35 \, l'_1 = l_1$$

et par conséquent pour toute valeur de τ_0 comprise entre les limites indiquées l'expression de la vitesse donnée par l'équation (8) conserve la même forme étant affecté seulement avec un facteur correspondant à la valeur de τ_0, facteur qui peut être introduit implicitement dans la valeur proportionnelle de la longueur moyenne de l_1.

En notant

$$l_1 = n l_0, \tag{10}$$

où n est le coefficient de rugosité de la formule classique de Ganguillet et Kutter (coefficient qu'il nous semble plus rationnel de considérer sans dimensions plutôt que de lui attribuer la dimension T, comme il résulte de la formule de Manning, Forchheimer ou Pavlovschi), l'équation (8) prend la forme

$$v = \frac{P\sqrt{gPI}}{n l_0}, \tag{11}$$

dans laquelle l_0 a la même signification que l_1.

Étant en fonction de R et P, l_0 est donné par la relation

$$l_0 = a\left(\frac{P}{\frac{R}{2} + \frac{P}{100}} + 10\right)P, \tag{12}$$

où a est un facteur de proportionnalité sans dimension de la longueur moyenne de mélange dont les valeurs sont données par l'équation

$$a = 0{,}2404\, e^{\frac{1}{R+1{,}27}}. \tag{13}$$

Conformément aux équations (9) et (10), a dépend par son premier facteur de la valeur donnée à τ_0.

En nous servant de la formule homogène (11) sous sa forme simplifiée

$$v = \frac{\sqrt{gPI}}{K n a}, \tag{14}$$

où

$$K = \frac{P}{\frac{R}{2} + \frac{P}{100}} + 10, \tag{15}$$

on obtient pour la vitesse, dans le domaine du carré des résistances, des valeurs approximativement égales à celles qui résultent de la formule de Chézy, dans laquelle le coefficient C est calculé d'après des relations généralement connues.

(*) Séance du 9 février 1959.

MÉCANIQUE DES FLUIDES APPLIQUÉE. — *Rendement global d'un étage de turbomachine axiale en fluide incompressible. Dimensions optima de la roue.* Note (*) de M. **Raymond Comolet**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'application d'une formule établie précédemment pour calculer le rendement local d'un étage de turbomachine permet de trouver une expression donnant le rendement global de la machine. L'étude de cette expression conduit à définir un rapport $h_0 =$ (diamètre de roue/diamètre de moyeu) pour lequel le rendement global est maximum.

Pour un étage constitué d'un rotor et d'un stator, le rendement aérodynamique local est donné par [1]

$$(1) \qquad \eta = \frac{\mathrm{tg}(\alpha_\infty - \varepsilon_r) - \mathrm{tg}(\gamma_\infty + \varepsilon_s)}{\mathrm{tg}\,\alpha_\infty - \mathrm{tg}\,\gamma_\infty}$$

ou encore

$$\eta = 1 - \frac{\mathrm{tg}\,\varepsilon_r}{(1 + \mathrm{tg}\,\varepsilon_r\,\mathrm{tg}\,\alpha_\infty)(1 - \mathrm{tg}\,\varepsilon_s\,\mathrm{tg}\,\gamma_\infty)} \times \left[\frac{1 + \mathrm{tg}^2\alpha_\infty + \dfrac{\mathrm{tg}\,\varepsilon_s}{\mathrm{tg}\,\varepsilon_r}(1 + \mathrm{tg}^2\gamma_\infty)}{\mathrm{tg}\,\alpha_\infty - \mathrm{tg}\,\gamma_\infty} + \mathrm{tg}\,\varepsilon_s(1 - \mathrm{tg}\,\alpha_\infty\,\mathrm{tg}\,\gamma_\infty) \right].$$

Cette expression est de la forme $\eta = 1 - \mathrm{tg}\,\varepsilon_r\, z$, mais comme ε_s et ε_r sont des angles petits, nous pourrons écrire

$$(2) \qquad z \neq \frac{1 + \mathrm{tg}^2\alpha_\infty + \dfrac{\varepsilon_s}{\varepsilon_r}(1 + \mathrm{tg}^2\gamma_\infty)}{\mathrm{tg}\,\alpha_\infty - \mathrm{tg}\,\gamma_\infty} = 2\,\mathrm{tg}\,\gamma_\infty + u + \frac{m^2(1 + \mathrm{tg}\,\gamma_\infty)}{u},$$

où nous avons posé

$$u = \frac{|\mathrm{U}|}{\mathrm{W}_a} = \mathrm{tg}\,\alpha_\infty - \mathrm{tg}\,\gamma_\infty \qquad \text{et} \qquad m^2 - 1 = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_r} \qquad (m > 1).$$

Considérons par exemple un étage à distributeur ($\mathrm{tg}\,\gamma_\infty > 0$) pour lequel les vitesses absolues sont axiales en amont et en aval ($\delta_r = -2\,\mathrm{tg}\,\gamma_\infty$), la hauteur théorique fournie par la roue est égale à

$$\mathrm{H}_\mathrm{E} = \frac{\mathrm{W}a^2}{g}\,\delta_r(\mathrm{tg}\,\gamma_\infty - \mathrm{tg}\,\alpha_\infty) = 2\,\mathrm{W}a^2\,u\,\mathrm{tg}\,\gamma_\infty.$$

Si l'on veut maintenir constant H_E tout le long du rayon R, il faut que

$$(3) \qquad u\,\mathrm{tg}\,\gamma_\infty = \frac{g\mathrm{H}_\mathrm{E}}{2\,\mathrm{W}a^2} = \mathrm{K},$$

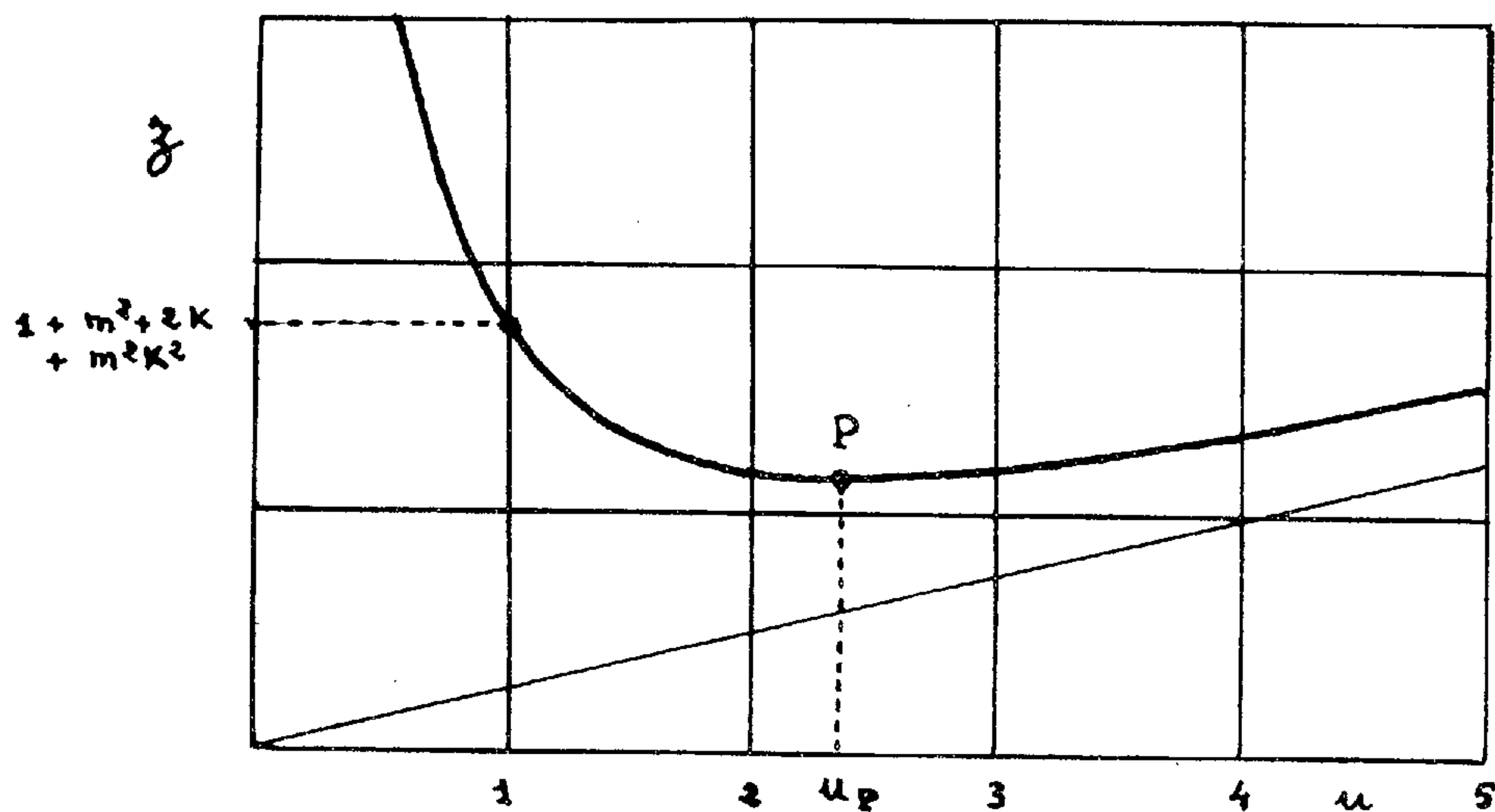
où K est une constante. En éliminant $\mathrm{tg}\,\gamma_\infty$ entre les équations (2) et (3), on

en déduit la loi de variation de z, donc de η en fonction de u (*fig.* 1) :

$$(4)\qquad z = \frac{u^3 + u^2(m^2 + 2K) + m^2K^2}{u^3}$$

η est minimum, donc z maximum pour

$$(5)\qquad u_P^2 = \frac{m^2 + 2K}{2} + \sqrt{\left(\frac{m^2 + 2K}{2}\right)^2 + 3m^2K^2}.$$



Si nous considérons maintenant l'étage dans son ensemble, la puissance fournie par la roue est

$$\mathcal{P}_E = 2\pi\rho g W a \int_{R_1}^{R_2} H_E R\, dR$$

tandis que la puissance reçue par le fluide est

$$\mathcal{P} = 2\pi\rho g W a \int_{R_1}^{R_2} \eta H_E R\, dR = 2\pi\rho g W a H_E \int_{R_1}^{R_2} \eta R\, dR,$$

d'où le rendement global de l'étage, puisque H_E est constant :

$$(6)\qquad \eta_G = \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_E} = \frac{\int_{R_1}^{R_2} \eta R\, dR}{\int_{R_1}^{R_2} R\, dR}.$$

Moyennant quelques précautions, on peut faire le calcul de l'intégrale en remplaçant η par son expression approchée $1 - \varepsilon_r z$ et l'on trouve

$$(7)\qquad \eta_G \# 1 - \varepsilon_r Z,$$

avec

$$Z = \frac{2}{u_1 + u_2}\left(m^2 + 2K + \frac{u_1^2 + u_1 u_2 + u_2^2}{3} + \frac{m^2 K^2}{u_1 u_2}\right). \qquad (8)$$

L'indice 1 correspond au moyeu de la roue, l'indice 2 à la périphérie. En posant $R_2/R_1 = u_2/u_1 = h$, pour une valeur donnée de u_1, on peut étudier les variations de Z en fonction de h. Si $u_1 < u_p$, on trouve que Z passe par un minimum pour une valeur particulière h_0 de h qu'on peut calculer graphiquement ou par approximations successives.

Cette valeur h_0 définit le rapport optimum qu'on devra donner aux dimensions de la roue pour obtenir le meilleur rendement global de l'étage.

Remarque. — Pour un étage à redresseur ($\text{tg}\,\gamma_* < 0$), les résultats sont analogues, il suffit simplement, dans les équations (4), (5) et (8), de remplacer l'expression $m^2 + 2K$ par $m_2 - 2K$.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) R. Comolet, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1554 et **247**, 1958, p. 1710.

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Étude photométrique de la variation saisonnière de la brillance des régions sombres de la planète Mars.* Note de M. **Jean H. Focas**, présentée par M. André Danjon.

Les régions sombres du sol martien s'assombrissent des pôles vers l'équateur selon une vague saisonnière progressant de 35 km/jour. L'amplitude d'assombrissement diminue et s'estompe vers 22° dans l'hémisphère opposé. On note un décalage de 180 jours entre le début et le maximum de l'assombrissement.

La variation saisonnière de la brillance des régions sombres de Mars a été étudiée visuellement (changement des colorations, estimations d'intensité) principalement par P. Lowell [1], G. Fournier [2], E. M. Antoniadi [3] et G. de Vaucouleurs [4]; il semble qu'un assombrissement se propage depuis le pôle vers l'équateur avec une vitesse comprise, selon les auteurs, entre 32 et 45 km/jour.

J'ai mesuré à l'Observatoire de Meudon 663 clichés de Mars pris à l'Observatoire du Pic du Midi de 1943 jusqu'à 1958 par H. Camichel principalement, ainsi que A. Dollfus et moi-même [photomètre à franges [5]; nombre des points mesurés, 7 200; $\lambda = 5\,800$ Å]. Une partie de ces mesures a été discutée dans une précédente Note [6].

Vagues d'assombrissement. — D'après la figure 1, la variation de la brillance B_s des régions sombres de Mars rapportée à celle B_c des régions claires au centre du disque, se manifeste sous la forme de *deux vagues d'assombrissement* issues de chacun des deux pôles, dont la propagation en direction de l'équateur *commence après le début de l'hiver, au cours de*

la formation du nuage polaire et cesse vers la fin de l'été, après la fonte complète du dépôt polaire. La vitesse moyenne de propagation est de 35 km par jour martien. Les régions sombres de Mars se trouvent sous l'influence

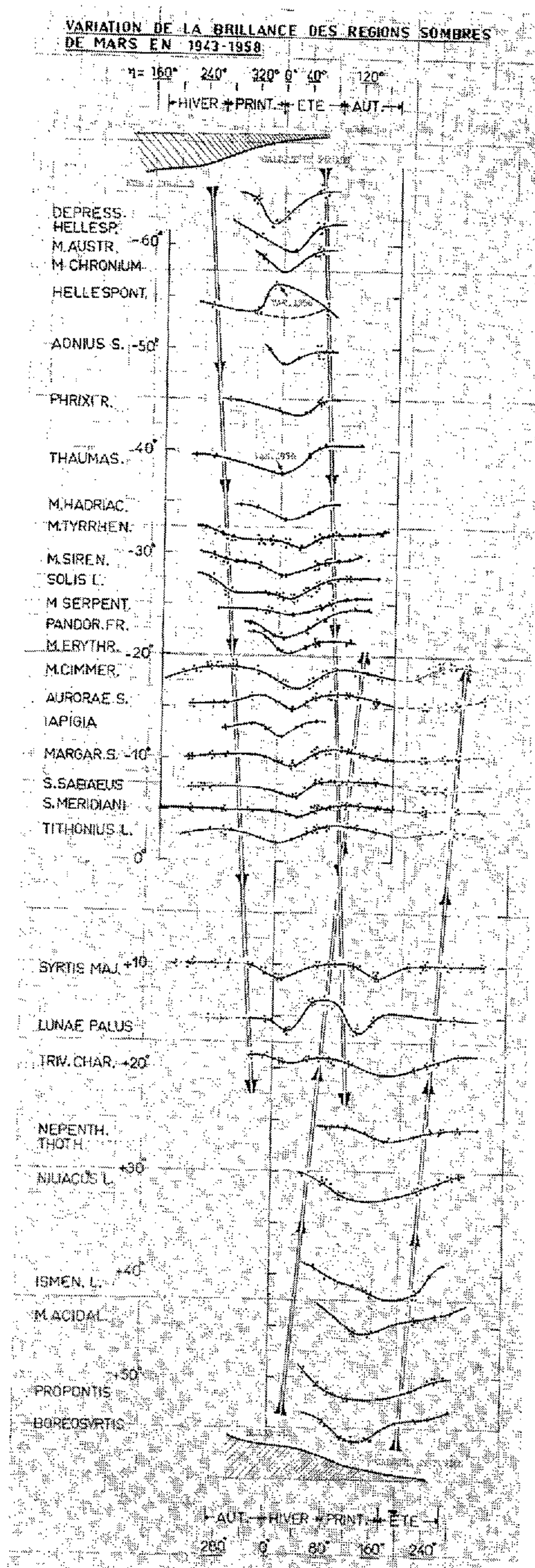


Fig. 1.

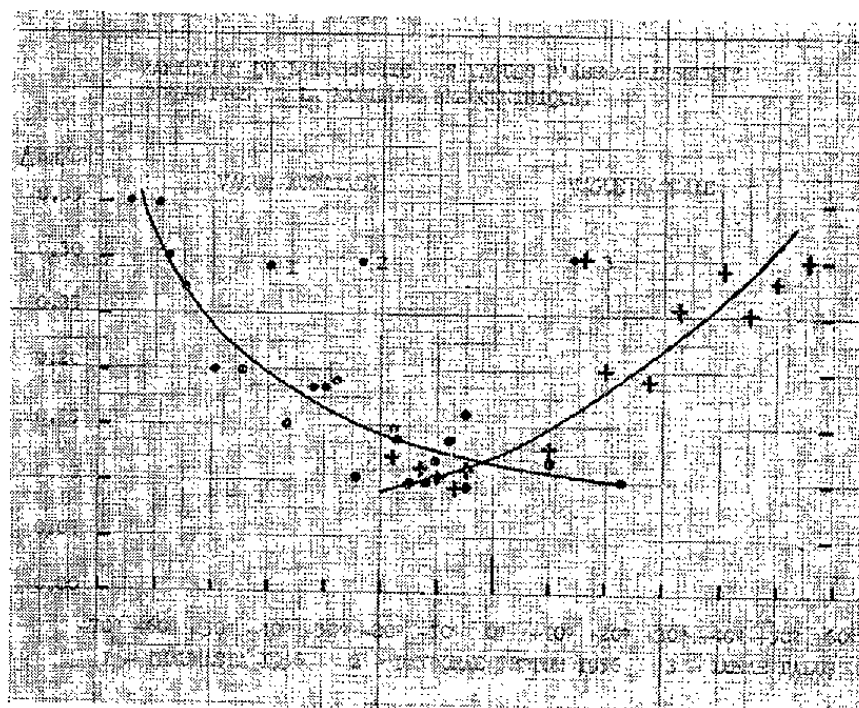


Fig. 2.

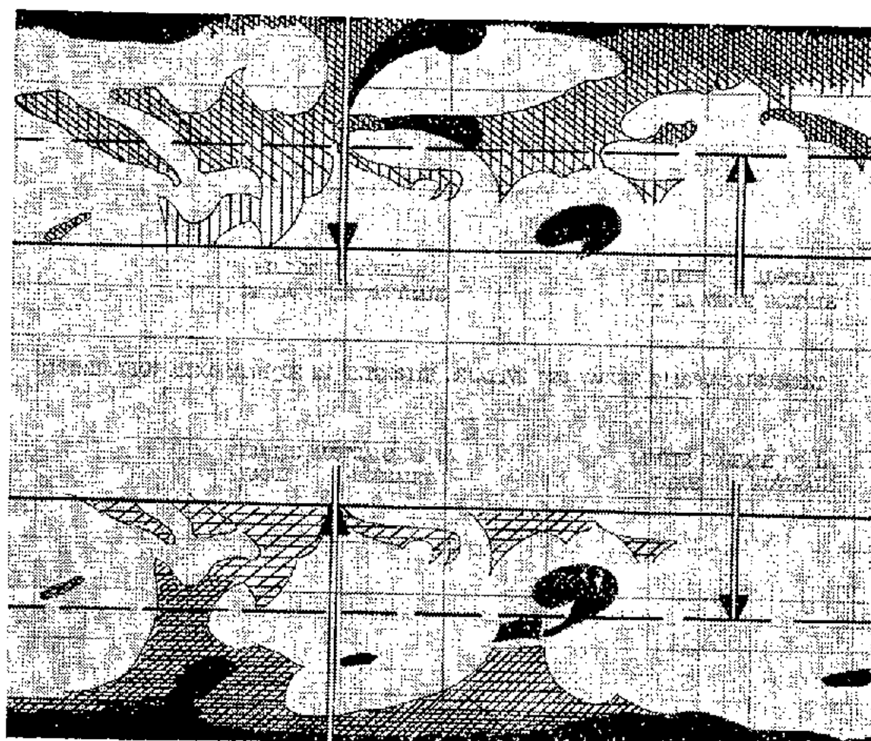


Fig. 3.

d'une même vague pendant une grande partie de l'année. Les vagues d'assombrissement, *après avoir dépassé l'équateur, s'estompent vers 22° de latitude dans l'hémisphère opposé.*

Amplitude de l'assombrissement. — La figure 2 donne la valeur de l'amplitude $\Delta B_s/B_c$ de l'assombrissement saisonnier, ainsi que sa diminution progressive très prononcée depuis les pôles vers l'équateur. Les régions sombres de la zone équatoriale se trouvent alternativement sous l'influence des deux vagues et présentent *deux minima* d'intensité. Les régions sombres des zones tempérées et circumpolaires montrent *un seul minimum* dû à l'action d'une seule vague.

Distribution de l'assombrissement en longitude. — D'après la figure 3, les vagues d'assombrissement *se propagent uniformément en suivant des méridiens*, à l'exception des régions d'*Hellespontus* et *Pandoræ Fretum* dans l'hémisphère austral et de *Niliacus Lacus*, *Nilokeras*, *Lunæ Palus*, dans l'hémisphère boréal.

Temps écoulé entre le minimum et le maximum d'assombrissement. — On note un décalage de 180 jours environ (un quart de l'année martienne) entre le début de l'assombrissement et son maximum, et un temps égal pour sa disparition.

Interprétation. — Ce phénomène, de caractère essentiellement saisonnier, semble être lié à l'évolution des calottes polaires. En hiver, toute la région polaire est saturée par un nuage de cristaux de glace ([9]). Au cours de la résorption de ce nuage et de la disparition du dépôt de givre, la vapeur d'eau doit diffuser rapidement vers l'équateur, conformément au schéma établi par A. Dollfus ([7]) et aux conclusions analogues tirées par S. Hess ([8]) et G. de Vaucouleurs ([4]). La variation du contraste des taches du sol pourrait être reliée à l'augmentation de l'humidité dans l'atmosphère. L'assombrissement se manifeste avec un certain retard.

(1) P. Lowell, *Mars et ses canaux.*
(2) G. Fournier, *Observations des surfaces planétaires*, 8, Paillart, 1926.
(3) E. M. Antoniadi, *La planète Mars*, Paris, 1930.
(4) G. de Vaucouleurs, *Physique de la planète Mars*, 1950.
(5) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1450.
(6) J. H. Focas, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1665.
(7) A. Dollfus, *Thèse*, Paris (Suppl. *Ann. d'Astroph.*), 1956.
(8) S. Hess, *J. Meteor.*, 1950, p. 8.
(9) Observations polarimétriques effectuées par l'auteur à l'Observatoire National d'Athènes et au Pic du Midi, en 1958.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Variations rapides de l'intensité de l'émission* H_α *dans le spectre de* HD 174.237. Note (*) de Mlle **Marie Lacoarret**, présentée par M. André Danjon.

L'intensité en émission de la raie H_α dans le spectre de HD 174.237 peut varier de 4 à 6 Å équivalents dans un intervalle de temps de l'ordre de quelques heures. Le profil de la raie est essentiellement variable. Ces variations sont interprétées comme dues à un mouvement relatif d'une enveloppe émettrice et d'une enveloppe absorbante.

Le but de cette Note est d'étudier les variations plus ou moins rapides de l'intensité et du contour de la raie d'émission H_α dans le spectre de l'étoile HD 174.237.

Cette étoile, de coordonnées (1950) $\alpha = 18$ h 46 m, $\delta = 52° 58'$, de magnitude 5,8, a été classée de B 3 à B 5, suivant les auteurs [1]. Les spectres étudiés, au nombre de 8, ont été pris par Mme Herman, à l'aide d'un spectrographe à réseau attaché au télescope de 80 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, donnant une dispersion de 100 Å/mm environ. On a utilisé des plaques Kodak 103 *a*-F.

Le dépouillement au microphotomètre a permis de tracer le contour de la raie d'émission, compte tenu de la raie d'absorption sous-jacente. Les clichés étudiés ne permettant pas de déterminer cette dernière [2], on a fait la moyenne des raies H_γ, H_δ, H_ε sur un cliché n'appartenant pas à cette série. Toutes réductions faites, l'absorption étant supposée constante, on obtient I (H_α), intensité d'émission de la raie H_α. Ces valeurs figurent dans le tableau I.

Tableau I.

N° du cliché.	Date (sept. 1958).	Δt (a).	I(H_α) (b).		Largeur (Å).
1,1	2,8	–	3,6	R > V	11
29,1	13,9	11 j	3,1	V > R	–
29,2	13,9	0	2,9	V > R	–
34,7	24,9	11 j	4,0	V > R	–
34,8	24,9	0	4,7	V > R	10,6
39,2	26,8	4 j	4,0	V = R	9,2
40,1	27,8	1 j	4,2	V > R	11,9
40,7	27,9	9 h 30	6,4	R = V	9,1

(a) Δt représente le temps qui s'écoule entre deux clichés successifs.
(b) I(H_α) est exprimé en Angströms équivalents.

On remarque que l'émission a une largeur équivalente, voisine de 4 Å en moyenne. Les 13 et 27 septembre, elle diffère de cette valeur d'une quantité nettement supérieure aux erreurs de mesure. Il est intéressant de noter que la variation la plus grande a lieu entre les spectres 40,1 et 40,7, séparés par un intervalle de 2 h 30 m.

Plus que l'intensité, c'est surtout le profil de la raie qui diffère d'un spectre à l'autre. Deux d'entre eux possèdent des raies à peu près symétriques (39,2 et 40,7). Dans les autres, le maximum de l'émission est sensiblement déplacé, soit vers le violet, soit vers le rouge, dans ce cas, la largeur de la raie est plus grande.

Deux spectres méritent de retenir particulièrement l'attention (29,1 et 29,2) : la raie H_α en émission y est double, phénomène certainement dû à une réabsorption centrale. Le cliché 40,1 présente d'ailleurs le même caractère, mais d'une manière moins nette. On peut cependant observer que, sur ces trois clichés, l'absorption au centre de la raie H_β semble plus intense que sur les autres spectres de cette série. Ces raies d'absorption centrale sont légèrement déplacées vers le rouge par rapport à la raie d'émission et à la raie large d'absorption sous-jacente.

Étant donné cette remarque, on peut admettre que, dans tous les cas, il y a possibilité d'une réabsorption. On a reconstruit les contours dans une telle hypothèse, en admettant que la raie observée résulte, en réalité, de la superposition d'une large raie d'absorption sous-jacente, d'une raie d'émission et d'une raie fine d'absorption due à une enveloppe extérieure. Les résultats relatifs à l'intensité de H_α en émission (colonne 5) et au déplacement, par rapport à la raie non déplacée, des raies d'émission (colonne 4) et d'absorption d'enveloppe (colonne 3) figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

Clichés.	Raie s-j.	ABS.	E_m.	$I(H_\alpha)$.	I_c [a].
1,1	−1,6 Å	−3,7 Å	−2,6 Å	3,6 Å	31
29,1 [b]	–	–	+	(4,4)	43
29,2 [b]	–	–	+	3,9	36
34,7	−3,6	−0,6	−2,6	4,0	37
34,8	−3,6	−0,6	−2,3	4,7	41
39,2	0	0	0	4,0	40
40,1	−2,9	+1,3	0	4,5	41
40,7	0	−0,7	0	6,4	68

(a) I_c représente l'intensité centrale de l'émission exprimée en pour-cent du fond continu.

(b) La faiblesse de l'émission et la qualité de l'enregistrement ne permettent pas de faire de bonnes mesures de vitesse.

On voit que, dans ce cas, l'intensité de l'émission varierait moins. La modification de l'aspect des raies serait due au mouvement relatif de l'enveloppe d'émission et de l'enveloppe d'absorption, ce qui laisse supposer que cette étoile possède une enveloppe chaude provenant sans doute d'éjections périodiques de matière à sa surface.

Il faut signaler, toutefois, que cette étoile, découverte à émission par O. Mohler en 1940 [3] a été trouvée à vitesse variable par M. H. Plaskett en 1920 [4]. Des mesures ultérieures ont confirmé cette variation de la

vitesse radiale, l'amplitude de variation serait de 95 km/s. Toutefois, aucune orbite n'a été donnée ([5]), et le *General Catalogue of Stellar Radial Velocities* (Washington, 1953) ne donne aucune indication nouvelle. La variation de la classe spectrale, signalée plus haut, semble réelle, mais ce fait peut être dû aussi bien à la complexité de l'étoile qu'à la présence d'une enveloppe étendue variable. Disposant d'un certain nombre d'autres clichés pris à l'aide d'un spectrographe à prisme, je me propose de discuter ultérieurement cette question.

(*) Séance du 26 janvier 1959.
([1]) B 5 (HD); B 5*n* (Victoria); B 5*e* (MWC); B 3 V (MK); B 3 IV (Miczaïka).
([2]) Les autres raies de la série de Balmer de l'hydrogène ne sont pas facilement mesurables.
([3]) *Astrophys. J.*, 92, 1940, p. 315.
([4]) *Domin. Astroph. Observat. Victoria Publ.*, 1, 1921, p. 298.
([5]) *Domin. Astroph. Observat. Victoria Publ.*, 5, 1935, p. 55.

RELATIVITÉ. — *Mouvement rigide en Relativité générale.*

Note de M. **Charles Beresford Rayner**, présentée par M. Georges Darmois.

Dans un mouvement rigide au sens de Rosen, la densité propre et le carré du moment angulaire restent constants le long des lignes de courant, par suite d'une forme simple des équations d'Einstein.

1. Synge ([1]) a indiqué la possibilité apparente de trouver un tenseur métrique $g_{\alpha\beta}$ et un vecteur unitaire λ_α satisfaisant simultanément aux équations de rigidité de Rosen ([2]) :

$$\nabla_\alpha \lambda_\beta + \nabla_\beta \lambda_\alpha + \lambda^\gamma (\lambda_\alpha \nabla_\gamma \lambda_\beta + \lambda_\beta \nabla_\gamma \lambda_\alpha) = 0, \tag{1.1}$$

et aux équations d'Einstein :

$$G_{\alpha\beta} = - T_{\alpha\beta}. \tag{1.2}$$

On verra que ces dernières équations prennent une forme particulièrement simple lorsque les équations de Rosen (1.1) sont satisfaites par le vecteur de vitesse des lignes d'univers d'un « fluide » en mouvement.

Le tenseur d'énergie $T_{\alpha\beta}$ s'exprime à l'aide de λ_α, de la densité propre ρ et du tenseur de pression $S_{\alpha\beta}$, par

$$T_{\alpha\beta} = \rho \lambda_\alpha \lambda_\beta + S_{\alpha\beta}. \tag{1.3}$$

On peut éliminer $S_{\alpha\beta}$ entre (1.3) et la relation bien connue $S_{\alpha\beta}\lambda^\beta = 0$, ce qui donne pour les équations d'Einstein :

$$f^\alpha \equiv G^\alpha_\beta \lambda^\beta - \rho \lambda^\alpha = 0. \tag{1.4}$$

Ici, ρ sera défini par

(1.5) $$\rho = - G_{\gamma\delta}\lambda^\gamma\lambda^\delta,$$

de sorte que $f^\alpha\lambda_\alpha \equiv 0$.

2. Il sera montré maintenant que, si λ^α satisfait à (1.1), alors f^α s'écrit identiquement sous la forme

(2.1) $$f^\alpha \equiv \nabla_\beta\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\beta}\varkappa_\beta - \sigma^{\beta\gamma}\sigma_{\beta\gamma}\lambda^\alpha,$$

où $\varkappa_\beta$ est le vecteur de courbure

(2.2) $$\varkappa_\beta = \lambda^\gamma\nabla_\gamma\lambda_\beta,$$

et $\sigma^{\alpha\beta}$ est le tenseur antisymétrique, d'après (1.1)

(2.3) $$\sigma_{\alpha\beta} = \nabla_\beta\lambda_\alpha + \varkappa_\alpha\lambda_\beta = \frac{1}{2}(\nabla_\beta\lambda_\alpha - \nabla_\alpha\lambda_\beta + \varkappa_\alpha\lambda_\beta - \varkappa_\beta\lambda_\alpha).$$

D'abord, par contraction de (1.1),

(2.4) $$\nabla_\alpha\lambda^\alpha = 0.$$

Cette relation, avec les identités de Ricci appliquées au vecteur λ^α, donne

(2.5) $$\nabla_\alpha\nabla_\gamma\lambda^\alpha = - R_{\gamma\varepsilon}\lambda^\varepsilon.$$

On considère maintenant les trois expressions au second membre de (2.1). On a successivement

(2.6) $$\begin{aligned}\nabla_\beta\sigma^{\alpha\beta} &= - \nabla_\beta\nabla^\alpha\lambda^\beta - \lambda^\alpha\lambda^\gamma\nabla_\beta\nabla_\gamma\lambda^\beta - (\nabla_\beta\lambda^\gamma)(\nabla_\gamma\lambda^\beta)\lambda^\alpha - \varkappa^\beta\nabla_\beta\lambda^\alpha,\\ &= \quad R^{\alpha\beta}\lambda_\beta + (R_{\beta\gamma}\lambda^\beta\lambda^\gamma)\lambda^\alpha \quad - (\nabla_\beta\lambda^\gamma)(\nabla_\gamma\lambda^\beta)\lambda^\alpha - \varkappa^\beta\nabla_\beta\lambda^\alpha,\end{aligned}$$

(2.7) $$\sigma^{\alpha\beta}\varkappa^\beta = \quad \varkappa_\beta\nabla_\beta\lambda^\gamma,$$

(2.8) $$\sigma^{\beta\gamma}\sigma_{\beta\gamma} = - (\nabla^\gamma\lambda^\beta + \varkappa^\beta\lambda^\gamma)(\nabla_\beta\lambda_\gamma + \varkappa_\gamma\lambda_\beta) = - (\nabla^\gamma\lambda^\beta)(\nabla_\beta\lambda_\gamma).$$

Il en résulte

(2.9) $$\nabla_\beta\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\beta}\varkappa_\beta - \sigma^{\beta\gamma}\sigma_{\beta\gamma}\lambda^\alpha = R^{\alpha\beta}\lambda_\beta + (R_{\beta\gamma}\lambda^\beta\lambda^\gamma)\lambda^\alpha,$$

et, en substituant la définition du tenseur d'Einstein, on obtient (2.1).

3. On va établir maintenant les équations

(3.1) $$\nabla_\alpha f^\alpha + \varkappa_\alpha f^\alpha = - \lambda^\alpha\partial_\alpha\rho = - 3\lambda^\alpha\partial_\alpha\sigma,$$

où $\sigma = (1/2)\sigma^{\beta\gamma}\sigma_{\beta\gamma}$. La première équation se produit en se servant de (1.1), (1.4), (2.4) et des propriétés de symétrie et de divergence du tenseur d'Einstein. On obtient la seconde à l'aide de (2.1) : par suite de l'antisymétrie de $\sigma^{\alpha\beta}$, on a

(3.2) $$\nabla_\alpha f^\alpha + \varkappa_\alpha f^\alpha = \frac{1}{2}\sigma^{\alpha\beta}(\nabla_\alpha\varkappa_\beta - \nabla_\beta\varkappa_\alpha) - 2\lambda^\alpha\partial_\alpha\sigma.$$

Ici,

$$\begin{aligned}\nabla_\alpha\varkappa_\beta &= \lambda^\gamma\nabla_\alpha\nabla_\gamma\lambda_\beta + (\nabla_\gamma\lambda_\beta)(\nabla_\alpha\lambda^\gamma)\\ &= \lambda^\gamma\nabla_\gamma\nabla_\alpha\lambda_\beta + \lambda^\gamma\lambda^\varepsilon R_{\varepsilon\beta\gamma\alpha} - (\nabla_\alpha\lambda^\gamma)(\nabla_\beta\lambda_\gamma + \varkappa_\beta\lambda_\gamma + \varkappa_\gamma\lambda_\beta),\end{aligned}$$

en utilisant (1.1); par conséquent,

(3.3) $$\nabla_\alpha \varkappa_\beta - \nabla_\beta \varkappa_\alpha = \lambda^\gamma \nabla_\gamma (\nabla_\alpha \lambda_\beta - \nabla_\beta \lambda_\alpha) + (\lambda_\alpha \nabla_\beta \lambda^\gamma - \lambda_\beta \nabla_\alpha \lambda^\gamma) \varkappa_\gamma.$$

D'ailleurs, de (2.3),

(3.4) $$2\lambda^\gamma \nabla_\gamma \sigma_{\alpha\beta} = -\lambda^\gamma \nabla_\gamma (\nabla_\alpha \lambda_\beta - \nabla_\beta \lambda_\alpha) + \lambda^\gamma (\lambda_\beta \nabla_\gamma \varkappa_\alpha - \lambda_\alpha \nabla_\gamma \varkappa_\beta).$$

Maintenant, (3.3), (3.4) et la relation évidente $\sigma^{\alpha\beta}\lambda_\beta = 0$ donnent l'équation

(3.5) $$\sigma^{\alpha\beta} (\nabla_\alpha \varkappa_\beta - \nabla_\beta \varkappa_\alpha) = -2\lambda^\gamma \partial_\gamma \sigma,$$

laquelle, avec (3.2), livre le résultat (3.1) cherché.

4. Les relations (3.1) indiquent que, tandis que les équations du champ $f^\alpha = 0$ sont satisfaites, les quantités ρ, σ sont liées par une relation de la forme :

(4.1) $$\rho = 3\sigma - \frac{1}{2}\tilde{R},$$

où $\tilde{R}$ est un invariant du mouvement. Pour voir la signification de $\tilde{R}$, on peut rapporter les lignes d'univers à des coordonnées comouvantes, dans lesquelles $\lambda^\alpha = (0, 0, 0, 1)^\alpha$, et, puisque λ^α est unitaire, $g_{44} = -1$. Les conditions de rigidité (1.1) se réduisent ainsi aux six équations $\partial_4 g^{ij} = 0$ $(i, j = 1, 2, 3)$. Les g^{ij} restent constants le long des lignes d'univers, et définissent un espace à trois dimensions avec la métrique définie positive $\tilde{g}_{ij}\,dx^i\,dx^j$, où $\tilde{g}_{ij}$ est l'inverse du sous-tenseur g^{ij}. Cet espace est associé d'une manière permanente au mouvement rigide, et l'on peut y exprimer les quantités $\rho (= -G_{44})$ et σ en termes du tenseur métrique $\tilde{g}_{ij}$ et le sous-vecteur g_{i4}. On trouve ainsi que $\tilde{R}$ est l'invariant de courbure de la métrique $\tilde{g}_{ij}\,dx^i\,dx^j$.

On obtient finalement les identités suivantes :

(4.2) $$\begin{cases} \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\lambda^\gamma \theta^\delta, \\ \sigma = -g_{\alpha\beta}\theta^\alpha\theta^\beta, \end{cases}$$

où θ^α est le vecteur moment angulaire :

(4.3) $$\theta^\alpha = \eta^{\alpha\beta\gamma\delta}\lambda_\beta\,\partial_\delta\lambda_\gamma,$$

et $\eta^{\alpha\beta\gamma\delta}$ est le tenseur élément de volume : elles se déduisent immédiatement de l'identité

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\lambda^\gamma\theta^\delta = -\delta^{\rho\sigma\tau}_{\alpha\beta\gamma}\lambda^\gamma\lambda_\rho\,\partial_\tau\lambda_\sigma.$$

Le vecteur θ^α étant orthogonal à λ^α, on a :

Dans un mouvement rigide satisfaisant aux équations d'Einstein (1.4), *la densité propre et la grandeur du vecteur moment angulaire se propagent le long des lignes d'univers. Si le moment angulaire s'annule sur une surface initiale quelconque, il s'annule pendant le mouvement entier* (*le mouvement est statique*).

([1]) J. L. Synge, *Relativity, The Special Theory*, North Holland Publishing Company, 1956, p. 36.
([2]) N. Rosen, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 54.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur le problème de la quantification des masses propres des particules élémentaires*. Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les masses des particules élémentaires sont, avec des coefficients entiers ou demi-entiers, fonctions linéaires homogènes de trois quanta de masse : « leptique » m_l, « mésique » m_0, « barique » m_b, qui sont entre eux comme les nombres 1/137, 1 et 13,4. Disposant ([3]) du degré de liberté ([3]), ([4]) de la constante G, on lie le quantum m_0 au champ de gravitation. Rôle universel du quantum de longueur $l_0 = h/2\pi c m_0 \simeq 1,25.10^{-13}$ cm.

On sait que les rapports des masses propres des mésons à celle m_e de l'électron s'expriment simplement en fonction de la constante de Sommerfeld $\alpha = 2\pi e^2/hc \simeq 1/137$. Il est remarquable que, symétriquement, les rapports des masses des baryons au quantum de masse $m_0 = 137 m_e$ s'expriment simplement en fonction du nombre $\beta \simeq 13,4$, dont la valeur tombe tout à fait dans le domaine des valeurs des constantes des couplages forts (en bref, on peut dire que $m_p/m_e \simeq 1838 \simeq 13,4 \times 137$).

De fait, les valeurs des masses propres des particules aujourd'hui connues se déduisent avec une bonne approximation de la formule ([1])

$$m = n_b m_b + n_0 m_0 + n_l m_l, \tag{1}$$

où les n sont des nombres entiers ou demi-entiers, et où les trois quanta de masse $m_l = m_e$ (masse de l'électron), m_0 (demi-masse du méson π chargé) et $m_b = m_p$ (masse moyenne du nucléon) sont dans les rapports ($\alpha \simeq 1/137$, $\beta \simeq 13,4$, $\beta/\alpha \simeq 1838$)

$$m_l = m_e = \alpha m_0, \qquad m_b = m_p = \beta m_0. \tag{2}$$

Voici le tableau des valeurs des nombres n_b, n_0, n_l à attribuer aux diverses particules [avec éventuellement une incertitude sur la valeur de n_l ([2])].

	n_b.	n_0.	n_l.
Neutrino	0	0	0
Électron $e_\pm$	0	0	1
Muon $\mu_\pm$	0	3/2	1
π_0	0	2	−10
$\pi_\pm$	0	2	−1
K_0	0	7	+6
$K_\pm$	0	7	+7

	n_b.	n_0.	n_l.
$P_{\pm}$	1	0	− 3
N	1	0	+ 2
Λ_0	1	5/2	+ 1
Σ_+	1	7/2	+10
Σ_0	1	7/2	+13
Σ_-	1	7/2	+24
Ξ_-	1	11/2	− 5

Ces remarques suggèrent fortement que les trois quanta de masse m_b, m_l, m_0 sont respectivement déterminés par un phénomène de quantification dans l'interaction forte, l'interaction électromagnétique, et une troisième interaction d'intensité intermédiaire et de caractère particulièrement « universel », puisqu'elle fournit l'étalon naturel dans l'évaluation des rapports

$$(3) \qquad \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \simeq \frac{1}{137} \qquad \text{et} \qquad \beta = \frac{2\pi g^2}{hc} \simeq 13,4$$

(g, « charge nucléaire »).

2. D. W. Sciama [3] et D. Park [4] ont montré que la constante de gravitation de Newton, G, doit être considérée comme le rapport G_0/I de deux constantes universelles : la constante de gravitation proprement dite, G_0, et la valeur du potentiel universel de fond

$$(4) \qquad I = \frac{G_0 M}{c^2 L}$$

(M, masse totale et L, « rayon moyen » du cosmos) : I n'est autre que la « constante universelle de l'inertie » figurant dans la formule de Galilée-Newton $\mathbf{F} = Im\boldsymbol{\gamma}$, et qui se trouve égalée à 1 par définition classique de l'unité de force. En somme, selon ces idées de Sciama et de Park, la différence essentielle entre le champ gravitationnel et, disons, le champ électromagnétique, est que, en raison de l'absence de masses négatives, le potentiel gravitationnel ne s'annule en aucun point de l'espace physique, et que ce fait, en accord avec les idées de Mach, est responsable du caractère universel de l'inertie. Dans ces conditions, si l'interaction gravitationnelle apparaît si faible à courte distance, ce n'est pas nécessairement du fait qu'elle est intrinsèquement faible, mais du fait que sa constante est obligatoirement divisée par le potentiel global du cosmos.

Nous avons proposé [5] de postuler que la vraie valeur, G_0, de la constante de gravitation est définie au niveau quantique par les formules

$$(5) \qquad G_0 m_0 = c^2 l_0, \qquad 2\pi c m_0 l_0 = h,$$

où l_0 et m_0 représentent un couple convenablement choisi de quanta de longueur et de masse. *Nous proposons ici d'identifier ce m_0 avec celui du précédent paragraphe.*

Des (5) on déduit la relation ([6])

$$\frac{2\pi G_0 m_0^2}{hc} = 1 \tag{6}$$

qui, rapprochée des (3), montre que, d'après notre hypothèse, *le quantum de masse m_0 est au champ gravitationnel ce que les quanta de charge e et g sont au champ électromagnétique et au champ nucléaire.* G_0, homologue au « pouvoir inducteur du vide » de l'électromagnétisme, diffère de 1 en unités usuelles; si l'on voulait la poser égale à 1, il faudrait introduire le facteur I^{-1} de Sciama et de Park dans toutes les forces pondéromotrices, c'est-à-dire, au niveau quantique, dans tous les potentiels d'interaction.

3. *Le quantum universel de longueur l_0* défini par (5_2), compte tenu de (2) et (3), est tel que

$$l_0 = \frac{e^2}{c^2 m_l} = \frac{G_0 m_0^2}{c^2 m_0} = \frac{g^2}{c^2 m_b}; \tag{7}$$

il vaut les 2/3 du « rayon classique de l'électron », soit environ $1{,}25.10^{-13}$ cm, et l'on voit *qu'il est défini par une même relation dans les trois champs électromagnétique, gravitationnel et nucléaire.*

(1) Cette remarque nous a été suggérée par la lecture de L. S. Levitt, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **3**, 1958, p. 175.

(2) Le fait que $m_l \neq 0$ pour les particules non chargées requerra évidemment une explication. Dans ce schéma, l'origine de la masse de l'électron est purement électromagnétiques

(3) D. W. Sciama, *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, **113**, 1953, p. 34.

(4) D. Park, *J. Phys. Rad.*, **18**, 1957, p. 16.

(5) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2101; les présentes notation. diffèrent légèrement de celles de cette Note.

(6) L'absence (ou l'extrême faiblesse) d'une radiation gravitationnelle est classiquement une énigme. Nous aggravons cette difficulté en faisant de l'interaction gravitationnelle une interaction « assez forte ». Il nous faut donc postuler l'existence de quelque règle de sélection interdisant toute radiation gravitationnelle intense.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formalisme lagrangien pour une particule relativiste isolée étendue.* Note de MM. **Francis Halbwachs** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode générale pour constituer un formalisme lagrangien pour le mouvement d'une particule relativiste isolée possédant une structure interne définie par un nombre quelconque de vecteurs. La méthode est étendue au cas d'un lagrangien contenant explicitement l'accélération globale.

Le formalisme lagrangien appliqué à l'Hydrodynamique relativiste s'appuie sur un principe de variation étendu à un domaine d'univers quelconque soit

$$\delta \int \mathcal{L}\, d\omega = 0.$$

Cette méthode utilisée par MM. Lichnérowicz [1] et Synge a été étendue récemment au cas des fluides à spin.

Parallèlement [2] on peut traiter le mouvement d'une particule isolée ponctuelle avec un lagrangien de ligne L qui ne dépend que du temps propre τ de la particule considérée, par l'intermédiaire de sa vitesse unitaire, soit $\delta\int \mathrm{L}\,d\tau = 0$.

Récemment [3] on a été amené à introduire l'idée que les particules n'étaient pas ponctuelles mais dotées de structure interne dans l'espace-temps. Cette structure est représentable par un lagrangien dépendant de vecteurs $q_\mu^{(r)}$ exprimant certaines propriétés globales (rotation instantanée, etc.) de la particule.

Soit $\mathrm{L}(\dot{x}_\mu, q_\mu^r, \dot{q}_\mu^r)$ un tel lagrangien où $\dot{x}_\mu$ désigne la vitesse unitaire d'un point déterminé x_μ choisi comme « centre » de la particule (le $\dot{}$ désignant la dérivée $d/d\tau$ par rapport au temps propre de ce centre).

Considérons un arc quelconque $\mathrm{M}_1\mathrm{M}_2$ de la ligne d'univers décrite par le centre x_μ et opérons les variations infinitésimales δx_μ, δq_μ^r indépendantes, arbitraires, et nulles aux points M_1 et M_2. Si l'on exprime que la variation de l'intégrale $\int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2} \mathrm{L}(\dot{x}_\mu, q_\mu^r, \dot{q}_\mu^r)\,d\tau$ est nulle, on obtient les équations de Lagrange :

$$\frac{d}{d\tau}\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{q}_\mu^r} = \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q_\mu^r}, \qquad \frac{d}{d\tau}\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{x}_\mu} = 0.$$

Cette dernière pouvant s'écrire :

$$\dot{\mathrm{G}}_\mu = 0, \qquad \text{avec} \quad \mathrm{G}_\mu = \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{x}_\mu}.$$

Nous pouvons, en appliquant une idée de E. Noether [4] considérer d'autre part, des variations δx_μ, $\delta q_\mu^{(r)}$, résultant d'une transformation infinitésimale arbitraire de Lorentz $\varepsilon_{[\mu\nu]}$ et qui par conséquent ne seront plus ni indépendantes, ni nulles aux limites. La variation $\delta\int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2} \mathrm{L}\,d\tau$ sera encore nulle, le lagrangien étant un scalaire. On a

$$\delta\int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2} \mathrm{L}\,d\tau = \int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2}\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{x}_\mu}\delta\dot{x}_\mu + \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q_\mu^{(r)}}\delta q_\mu^{(r)} + \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}}\delta\dot{q}_\mu^{(r)}\right)d\tau = 0,$$

ou, en intégrant par parties :

$$\int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2} -\frac{d}{d\tau}\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{x}_\mu}\delta x_\mu\,d\tau + \int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2}\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q_\mu^{(r)}} - \frac{d}{d\tau}\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}}\right)\delta q_\mu^{(r)}\,d\tau$$
$$+ \int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2}\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{x}_\mu}\delta x_\mu\right)d\tau + \int_{\mathrm{M}_1}^{\mathrm{M}_2}\frac{d}{d\tau}\left(\frac{d\mathrm{L}}{d\dot{q}_\mu^{(r)}}\delta q_\mu^{(r)}\right)d\tau = 0.$$

Les deux premières intégrales sont nulles en vertu des équations de Lagrange. Les deux dernières donnent, les limites étant quelconques :

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{x}_\mu}\delta x_\mu + \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}}\delta q_\mu^{(r)}\right) \equiv \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}}\delta q_\mu^{(r)} + \mathrm{G}_\mu\delta x_\mu\right) = 0.$$

En exprimant que $\delta q_\mu^{(r)}$ et δx_μ résultent d'une même transformation de Lorentz $\delta\varepsilon_{[\alpha\beta]}$:

$$\delta x_\mu = \frac{1}{2}\delta\varepsilon_{[\alpha\beta]}(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} - \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu})\,x_\nu,$$

$$\delta q_\mu^{(r)} = \frac{1}{2}\delta\varepsilon_{[\alpha\beta]}(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu} - \delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu})\,q_\nu^{(r)},$$

il vient

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha^{(r)}} q_\beta^{(r)} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\beta^{(r)}} q_\alpha^{(r)}\right) = \frac{d}{d\tau}(G_\beta x_\alpha - G_\alpha x_\beta).$$

Soit en tenant compte de

(1) $$\dot{G}_\alpha = 0$$

et en posant

$$\boxed{S_{[\alpha\beta]} = q_{[\alpha}^{(r)} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\beta]}^{(r)}} - q_{[\beta}^{(r)} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\alpha]}^{(r)}},}$$

avec

(2) $$\boxed{\dot{S}_{\alpha\beta} = G_\alpha \dot{x}_\beta - G_\beta \dot{x}_\alpha.}$$

On reconnaît le système des équations de Weyssenhoff ([5]), ([6]), ([8]) sans la condition

(3) $$S_{\mu\nu}\dot{x}_\nu = 0,$$

et nous obtenons en toute généralité les équations établies avec Bohm ([3]) comme équation du mouvement global d'une goutte fluide relativiste en rotation.

Ces considérations peuvent être généralisées au cas où L dépend de l'accélération $\ddot{x}_\mu$ du centre de la particule ([8]).

Si l'on a un tel lagrangien $L(\dot{x}_\mu \ddot{x}_\mu q_\mu^{(r)} \dot{q}_\mu^{(r)})$, on utilise un principe de variation où interviennent des conditions initiales particulières : on considérera des variations telles que les δx_μ et $\delta\dot{x}_\mu$ s'annulent simultanément aux limites, les lignes d'univers variées étant tangentes en M_1 et M_2 à la ligne réellement parcourue. Dans ces conditions les équations de Lagrange deviennent

$$\boxed{\dot{G}_\mu = 0} \quad \text{avec} \quad \boxed{G_\mu = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_\mu} - \frac{d}{d\tau}\frac{dL}{\partial \ddot{x}_\mu}}$$

$$\frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}} = \frac{\partial L}{\partial q_\mu^{(r)}}.$$

La variation lors d'une transformation de coordonnées prend d'autre part la forme

$$\int \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_\mu} - \frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu}\right)\delta x_\mu\, d\tau + \int\left(\frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}} - \frac{\partial L}{\partial q_\mu^{(r)}}\right)\delta q_\mu^{(r)}\, d\tau$$
$$+ \int \frac{d}{d\tau}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_\mu}\delta x_\mu - \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu}\delta x_\mu\right)\right] d\tau + \int \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}}\delta q_\mu^{(r)}\right) d\tau = 0.$$

Les équations de Lagrange annulent les deux premières intégrales et il reste

$$\frac{d}{d\tau}\left[G_\mu\,\delta x_\mu - \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\mu}\,\delta\ddot{x}_\mu + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\mu^{(r)}}\,\delta q_\mu^{(r)}\right] = 0,$$

soit, en explicitant la transformation de Lorentz

$$\frac{d}{d\tau}\left(G_\alpha x_\beta - G_\beta x_\alpha - \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\alpha}\dot{x}_\beta + \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\beta}\dot{x}_\alpha + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha^{(r)}} q_\beta^{(r)} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\beta^{(r)}} q_\alpha^{(r)}\right) = 0,$$

En tenant compte de $\dot{G}_\mu = 0$ et en posant

$$S_{\alpha\beta} = \left(q_\alpha^r \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\beta^r} - \dot{x}_a \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\beta}\right) - \left(q_\beta^r \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\alpha^r} - \dot{x}_\beta \frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_\alpha}\right),$$

on retrouve bien l'équation

$$\dot{S}_{\alpha\beta} = G_\alpha \dot{x}_\beta - G_\beta \dot{x}_\alpha.$$

(1) A. LICHNÉROWICZ, Cours au Collège de France, 1952-1953.
(2) A. LICHNÉROWICZ, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 60, 1943, p. 247.
(3) BOHM et VIGIER, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1882.
(4) NOETHER, *Götting. Nachr.*, 1918, p. 235.
(5) FRENKEL, *Z. Phys.*, 37, 1926, p. 243.
(6) MATTHISSON, *Acta Phys. Pol.*, 6, 1937, p. 163.
(7) WEYSSENHOFF, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 8.
(8) HALBWACHS, *Théorie des fluides à spin* (à paraître chez Gauthier-Villars).

SEMI-CONDUCTEURS. — *Quelques propriétés du tellurure de mercure*. Note (*) de Mme **HUGUETTE FUMERON-RODOT** et M. **MICHEL RODOT**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Préparation d'un tellurure de mercure dont la mobilité des électrons atteint 22 000 cm²/V.s à température ambiante et étude de ses propriétés thermomagnétiques qui prouvent que la mobilité est limitée par les chocs des électrons avec les phonons acoustiques.

Quelques travaux récents (1), (2) ont été consacrés aux propriétés du semi-conducteur HgTe, mais de grandes incertitudes subsistent quant à la valeur exacte de sa lacune d'énergie ΔE, et quant aux processus de dispersion des électrons, responsables des effets de transport.

A partir de mercure distillé et de tellure purifié par voie chimique (3), tous deux spectroscopiquement purs, des échantillons de tellurure de mercure de type *p* ont été préparés par fusion des éléments en proportion stœchiométrique, et des échantillons de type *n* ont été obtenus par fusion de zone sous pression de mercure. Ces opérations sont effectuées en ampoules scellées. Le plus pur des échantillons *n* contient environ 2.10^{17} donneurs par centimètre cube.

La figure 1 représente les résultats de mesures de la résistivité ρ et de la constante de Hall R_H, entre 77 et 300° K, pour un échantillon de type *p* (α) et deux échantillons de type *n* (β, γ). A température ambiante, la mobilité de Hall μ_H observée s'élève jusqu'à 22 000 cm²/V.s, valeur supérieure à celles mentionnées auparavant [1], [2]. Le rapport des mobilités $b = 70$ donné par Lawson et al. [2] est compatible avec nos mesures.

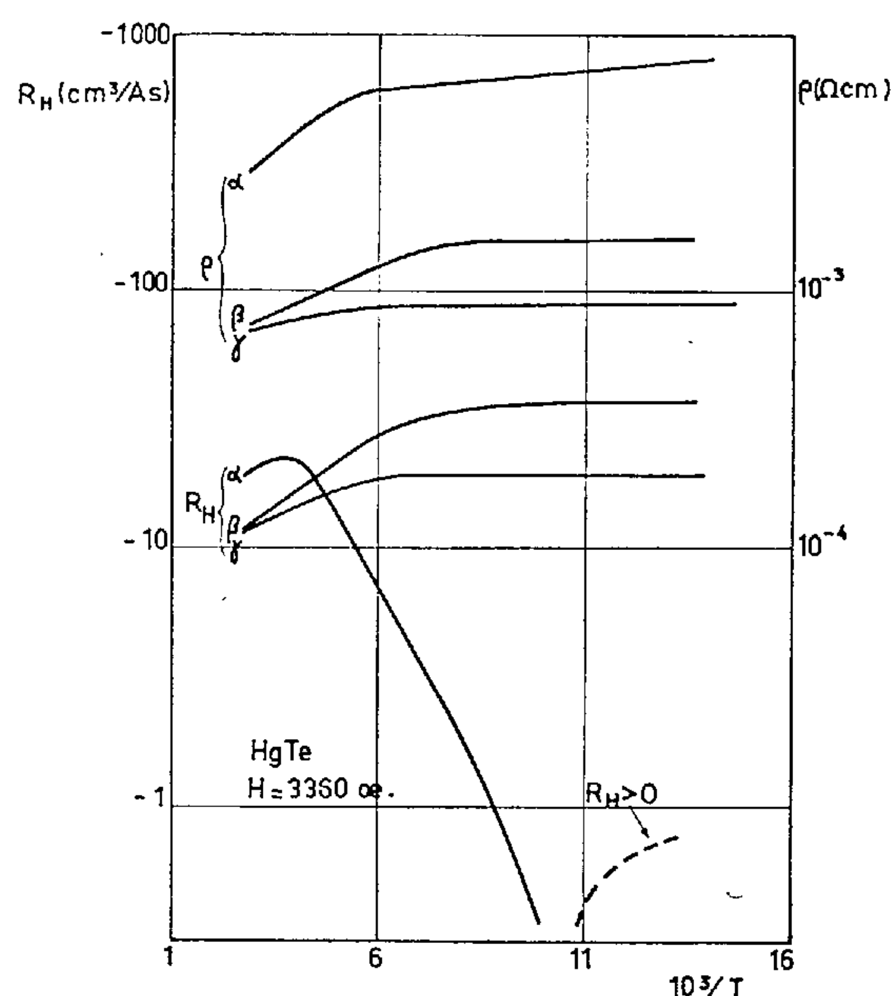


Fig. 1.

Sur la figure 2 sont représentés en fonction de la température, pour ces mêmes échantillons, le pouvoir thermoélectrique Q et l'effet magnéto-thermoélectrique ΔQ (« effet MTE »). De plus, sur β, on a mesuré le coefficient de Nernst B (*fig.* 2).

Pour l'échantillon γ, à 30° C, l'effet MTE est proportionnel au carré du champ magnétique, tant que H < 3 500 Oe, ou encore tant que le paramètre $y = \mu_H H/c$ reste inférieur à 0,6. Ce résultat, prévisible d'ailleurs, justifie la valeur du champ magnétique (H = 3 360 Oe) employé pour les mesures en fonction de la température.

L'effet MTE dans les semi-conducteurs a fait l'objet de travaux antérieurs de l'un des auteurs [4], [5]; dans ce cadre, on peut interpréter les résultats obtenus de la façon suivante : l'effet ΔQ (T), pour l'échantillon α, de type *p*, présente l'allure caractéristique d'un effet ambipolaire dans un semi-conducteur à grand rapport de mobilités. Pour les échantillons de type *n*, l'effet MTE est positif à basse température, négatif à température ambiante. Ceci correspond à une dispersion des électrons par les impuretés

ionisées à basse température, par les phonons acoustiques à température ambiante. La mesure de l'effet Nernst (*fig.* 2) confirme cette conclusion.

Il est intéressant de comparer ce résultat à celui obtenu pour l'antimoniure d'indium [5] : dans le cas de InSb, on observe toujours un effet MTE positif, ce qui est attribué à la prédominance de la dispersion par les phonons optiques.

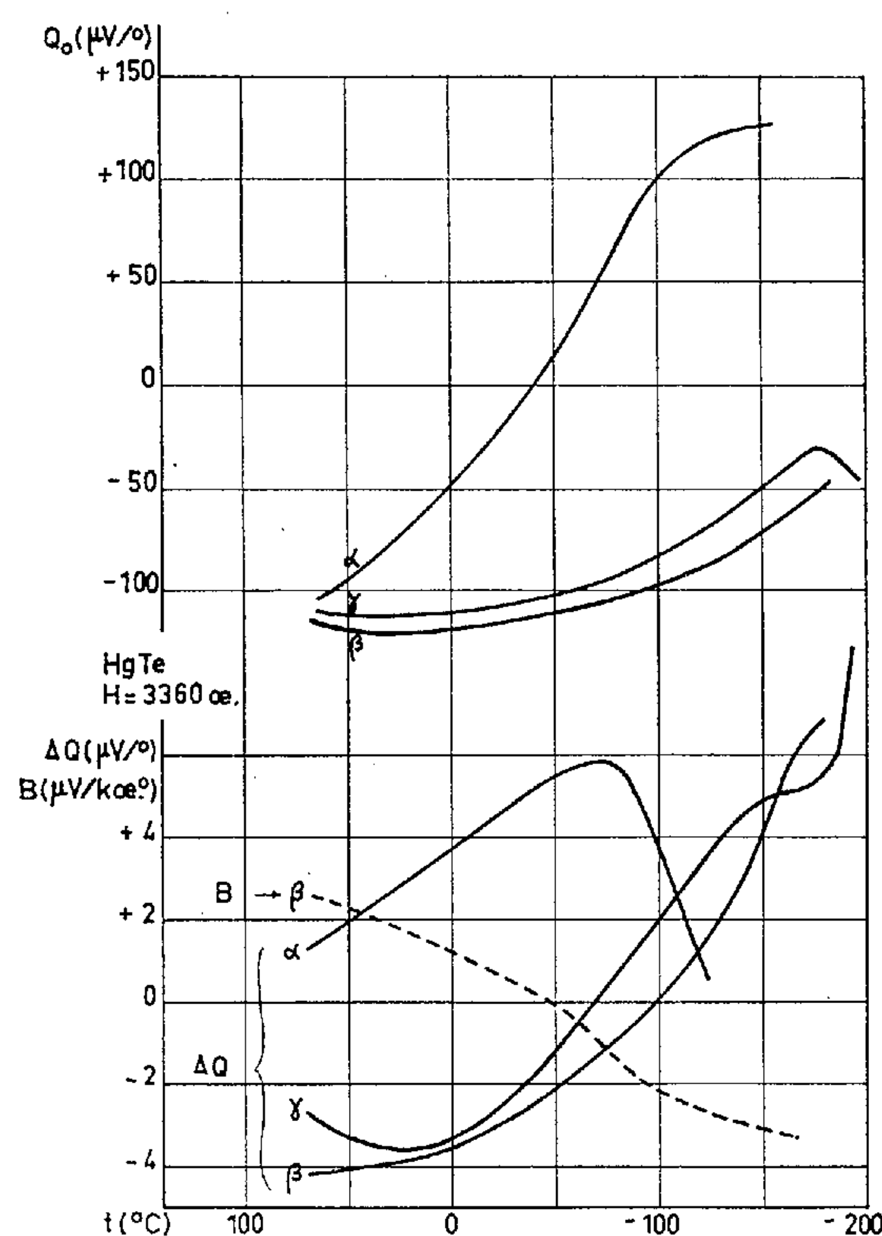


Fig. 2.

Il est prématuré, dans le cas de HgTe, de vouloir prédire théoriquement l'importance respective des différents mécanismes de dispersion, car les constantes élastiques et optiques de ce composé, ainsi que la masse efficace des électrons, ne sont pas connues. Si le rôle de la dispersion par les phonons acoustiques est démontré par le signe négatif de l'effet MTE à température ambiante, il ne s'ensuit pas nécessairement que ce mécanisme soit seul efficace. En particulier, il pourrait s'y ajouter le mécanisme discuté par Harrison [6], dont l'importance dépend de la constante piézoélectrique.

Enfin on pourrait tenter de déduire la masse efficace m_n des électrons de la mesure du pouvoir thermoélectrique. Il faudrait pour cela, dans l'état de nos connaissances sur HgTe, négliger la contribution des trous et supposer la bande de conduction parabolique. De telles hypothèses conduiraient à proposer pour m_n/m_0 une valeur comprise entre 3.10^{-3} et 4.10^{-3},

mais elles paraissent très hasardeuses, à cause de la valeur faible de E. La recherche de la structure de bandes du tellurure de mercure pourrait, de ce fait, révéler des particularités intéressantes.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) T. C. HARMAN et M. J. LOGAN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3, n° 1, 1958, p. 15; J. BLACK, S. KU et H. MINDEN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3, n° 1, 1958, p. 15.

(2) W. D. LAWSON, S. NIELSEN et A. S. YOUNG, Communication au Congrès de Bruxelles, 1958.

(3) P. DUCLOS, Communication au Congrès de Bruxelles, 1958.

(4) M. RODOT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 129.

(5) M. RODOT, Communication au Congrès de Bruxelles, 1958.

(6) W. A. HARRISON, *Phys. Rev.*, 101, n° 2, 1956, p. 903.

(Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps Solide du C. N. R. S., Bellevue.)

MAGNÉTISME. — *Sur la perméabilité magnétique dans le cas de l'aimantation sous l'action d'un champ alternatif circulaire, en présence d'un champ longitudinal continu.* Note (*) de M. **VASILE TUTOVAN**, transmise par M. Louis Néel.

Si un fil de fer est soumis à un champ alternatif circulaire H_a, créé par le passage d'un courant alternatif à travers le fil (1), en présence d'un champ longitudinal continu H_1, si faible soit-il (2), l'échantillon s'aimante. C'est le phénomène découvert par St. Procopiu en 1930 (1), dénommé dans ses premiers travaux « effet Barkhausen circulaire » et plus tard « phénomène d'induction magnétique alternative », conformément aux explications données (2), (3). Ce phénomène est aussi connu sous la dénomination d' « effet transversal » (4), de « f. é. m. d'induction transversale » (5) et « d'effet de Procopiu » (6).

L'aimantation de la substance se produit dans des conditions différentes de celles des autres cas d'aimantation; elle peut être caractérisée par une perméabilité μ_c, égale au rapport de la valeur de l'induction magnétique alternative B_a à l'intensité du champ circulaire alternatif H_a qui détermine l'induction. (L'indice « *c* » sert à préciser que l'aimantation est due à un champ alternatif circulaire.) L'intensité du champ magnétisant alternatif H_a, est prise égale à l'intensité du champ circulaire alternatif correspondant à la périphérie du fil, donnée par la formule

$$H_a = \frac{2I}{10r} \quad (1)$$

(où *r* représente le rayon de la section du fil), ainsi que nous l'avons considéré dans un travail antérieur (3). L'induction magnétique alternative est calculée

approximativement par la relation qui la lie à la f. é. m. induite dans une bobine coaxiale au fil, f. é. m. qui peut être mesurée. Nous supposons que le flux magnétique qui parcourt le fil est sinusoïdal $\Phi = \Phi_0 \cos\omega t$. Quoique H_a soit perpendiculaire à l'axe du fil, il existe un flux longitudinal variable dû aux phénomènes qui se produisent à l'intérieur sous l'action des champs H_a

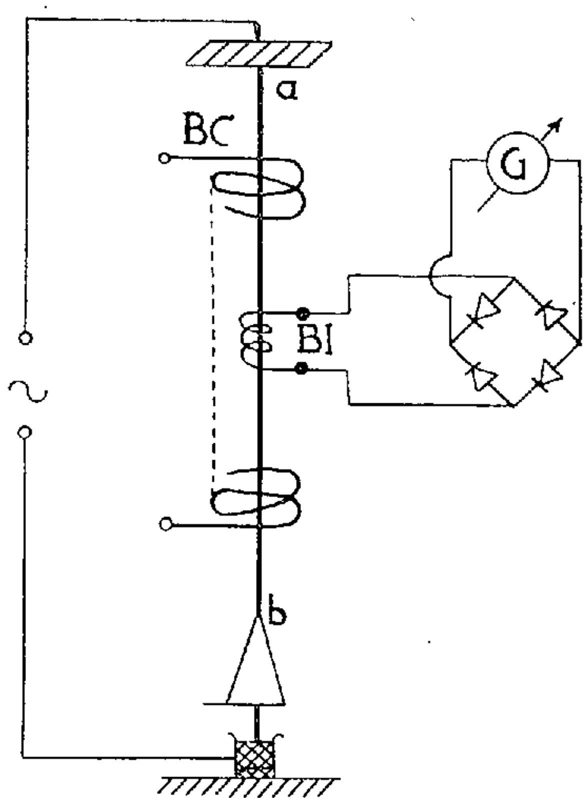


Fig. 1.

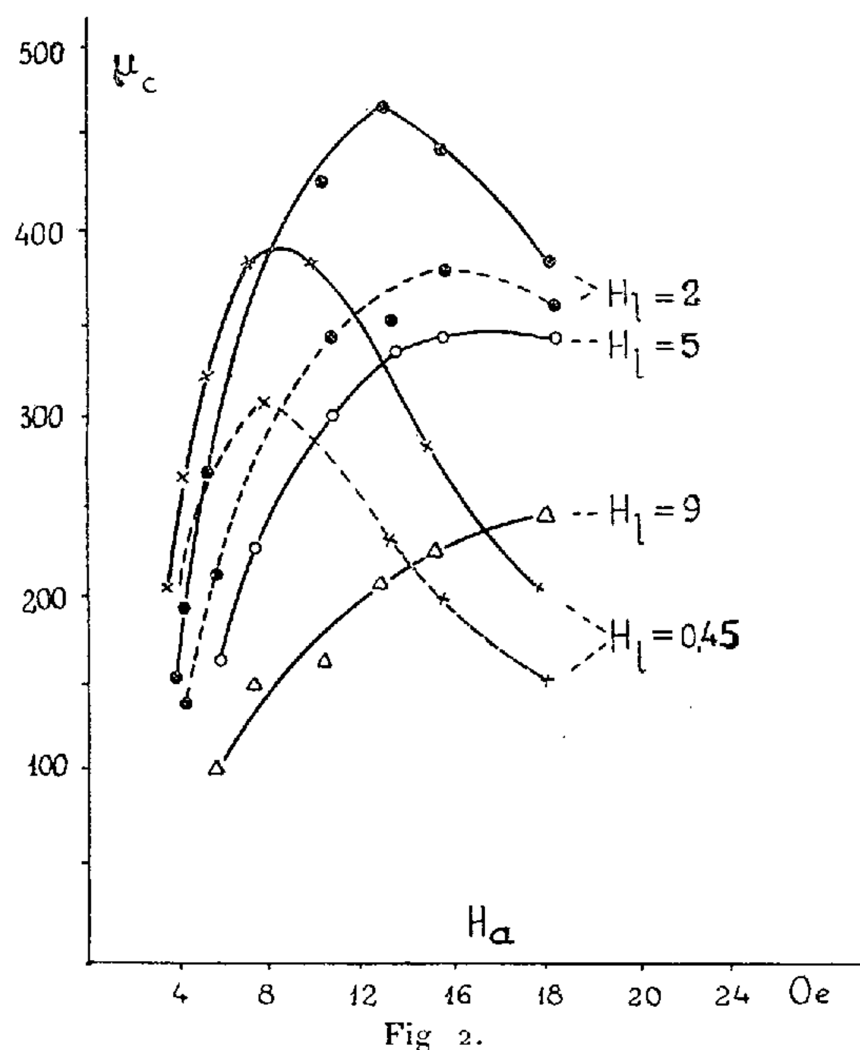


Fig 2.

et H_1. En appliquant la formule de la f. é. m. d'induction, on obtient

(2) $$e = \omega B_a SN \sin\omega t,$$

où ω représente la pulsation du champ alternatif qui parcourt le fil de fer, pulsation deux fois plus grande que celle du courant alternatif axial, S, la surface de la section transversale du fil et N, le nombre total de spires de la bobine induite BI. En conséquence :

(3) $$B_a = \frac{10^8 E_{ef}}{\omega SN}$$

si E_{ef} est exprimé en volts et S en centimètres carrés. La perméabilité μ_c sera donnée par l'expression

(4) $$\mu_c = \frac{10^9 r E_{ef}}{2\omega SNI_{ef}}$$

Pour mesurer l'induction B_a, nous avons utilisé une installation dont le schéma est représenté sur la figure 1. Ce système a comme but d'éviter toute torsion du fil. Le courant alternatif a une fréquence de 50 Hz. La bobine BC sert à créer un champ longitudinal continu H_1 d'intensité réglable. Les expé-

riences ont été faites avec des fils de fer industriels de diamètre $d = 0,8$ mm, rougis au préalable pour en assurer l'homogénéité. BI a une longueur de 4 cm et compte 4 000 spires. Le galvanomètre lié au redresseur a été étalonné en volts.

Résultats obtenus. — Si l'on maintient H_1 constant, μ_c varie ainsi que l'indiquent les courbes pleines de la figure 2 (les courbes pleines se réfèrent à l'échantillon non modifié quant à son élasticité, état I; tandis que les courbes tracées en pointillé se réfèrent au même échantillon soumis au préalable à la traction jusqu'à « l'écoulement » avec $\sigma = 32$ kg/mm², état II). H_a correspondant à μ_c maximum augmente en même temps que H_1. Les courbes tracées

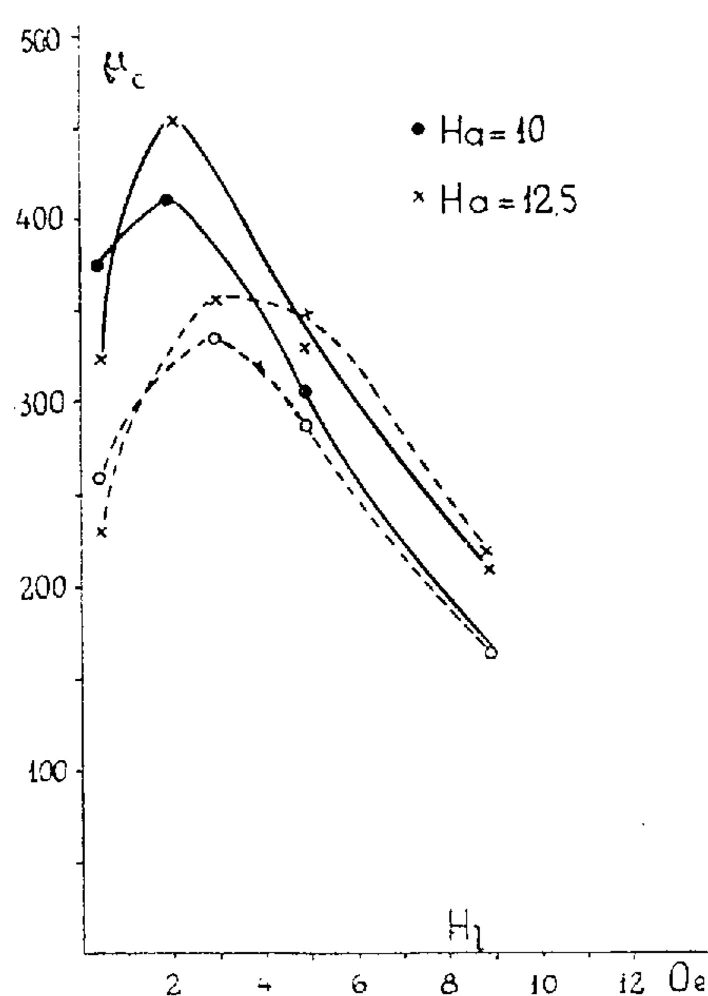


Fig. 3.

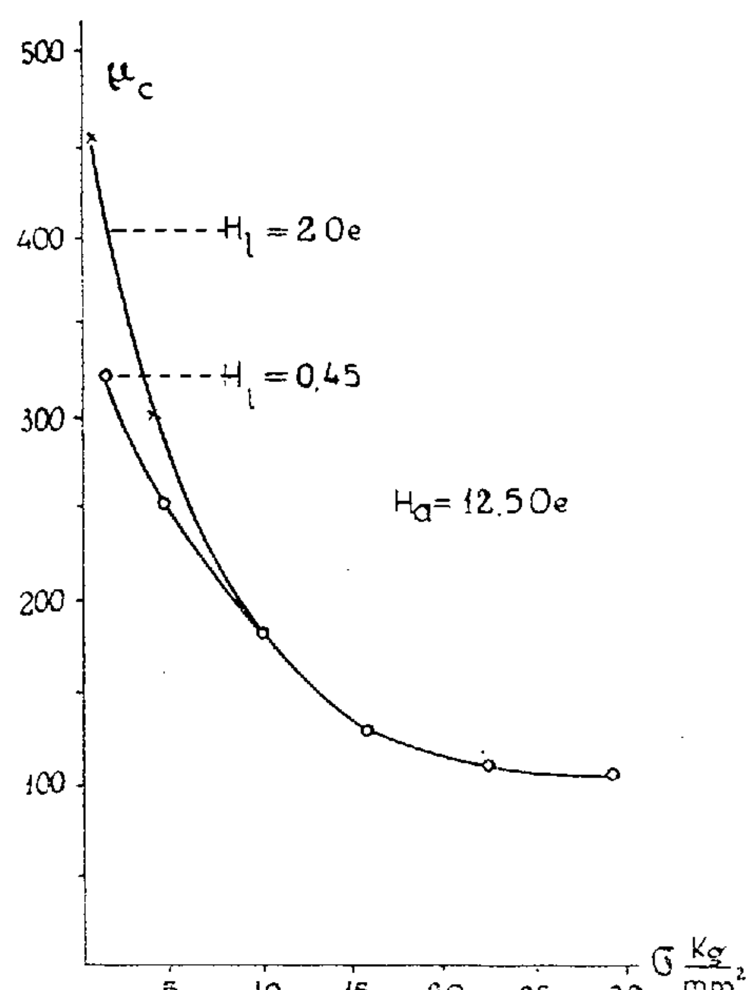


Fig. 4.

pour $H_1 > 4$ Oe présentent de même un maximum mais pour un H_a d'une grandeur telle que le courant alternatif qui le produit chauffe fortement le fil et complique considérablement le phénomène. La valeur de μ_c maximum correspondant à H_1 qui détermine la plus grande perméabilité μ_c maximum est presque quatre fois plus petite que la valeur de la perméabilité maximum normale μ, mesurée par la méthode balistique. Si l'on maintient H_a constant, μ_c varie avec H_1 ainsi que l'indiquent les courbes pleines de la figure 3. Pour une valeur de H_a plus grande ou plus petite que 12,5 Oe, le maximum de μ_c en fonction de H_1 est plus petit.

μ_c peut être déterminé par une installation simple et en un temps court. Une liaison entre μ_c et μ permettrait de déterminer facilement et rapidement la perméabilité normale.

A la suite des suggestions qui nous ont été données par quelques publi-

cations relativement récentes ([5]), ([7]), ([8]), ([9]) nous avons fait des expériences par lesquelles nous avons constaté que μ_c dépend de la traction (*fig.* 4). Les courbes de μ_c tracées en pointillé dans les figures 2 et 3 pour le fil à l'état II diffèrent de celles qui ont été tracées pour le fil à l'état I; ce comportement de μ_c est analogue à celui de la perméabilité normale ([10]).

(*) Séance du 9 février 1959.

([1]) St. Procopiu, *J. Phys. Rad.*, 1, 1930, p. 306.

([2]) St. Procopiu et V. Tutovan, *Stud. şi cerc. şt. Acad. R. P. R., Fil. Iaşi*, 2, 1951, p. 143.

([3]) St. Procopiu et V. Tutovan, *Rev. de Phys., Acad. de la R. P. R.*, 1, 1956, p. 63 et *Bul. şt. Acad. R. P. R.*, 6, 1954, p. 311.

([4]) R. M. Bozorth et J. F. Dillinger, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 345.

([5]) G. S. Gorelik, *Izv. AN U. R. S. S.*, 16, 1950, p. 174.

([6]) Th. Hofbauer et K. M. Koch, *Z. Phys.*, 130, 1951, p. 409.

([7]) F. Baratta et A. Milone, *Nuovo Cimento*, 5, 1948, p. 58.

([8]) A. Langevin, M. Reimbert et E. Paul, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 596.

([9]) A. Langevin, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 476.

([10]) St. Procopiu et V. Tutovan, *Stud. şi cerc. şt. Acad. R. P. R. Fil Iaşi*, 9, 1958, p. 1.

(*Laboratoire d'Électricité de l'Université de Jassy.*)

MAGNÉTISME. — *Sur la variation de l'aimantation des substances uniaxes en fonction du champ; application à* $6Fe_2O_3.BaO$. Note (*) de MM. **Victor S. Giron** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

On donne la courbe de variation de l'aimantation des substances polycristallines uniaxes, déterminée par méthode graphique, pour toutes les valeurs du champ, et par le calcul, pour les valeurs élevées du champ uniquement. On montre qu'elle rend compte de la variation de l'aimantation du ferrite de baryum.

Soit un monocristal ferromagnétique uniaxe, dans lequel l'axe c est de facile aimantation et le plan de base est magnétiquement isotrope. Désignons par θ l'angle que fait avec l'axe c l'aimantation spontanée J_s lorsqu'un champ magnétique H est appliqué dans une direction faisant l'angle φ avec cet axe. Supposons que l'énergie de tension interne puisse être négligée devant l'énergie magnétocristalline et que cette dernière puisse être suffisamment bien représentée par l'expression $K_1 \sin^2\theta$; on montre alors que la position d'équilibre θ est solution de l'équation

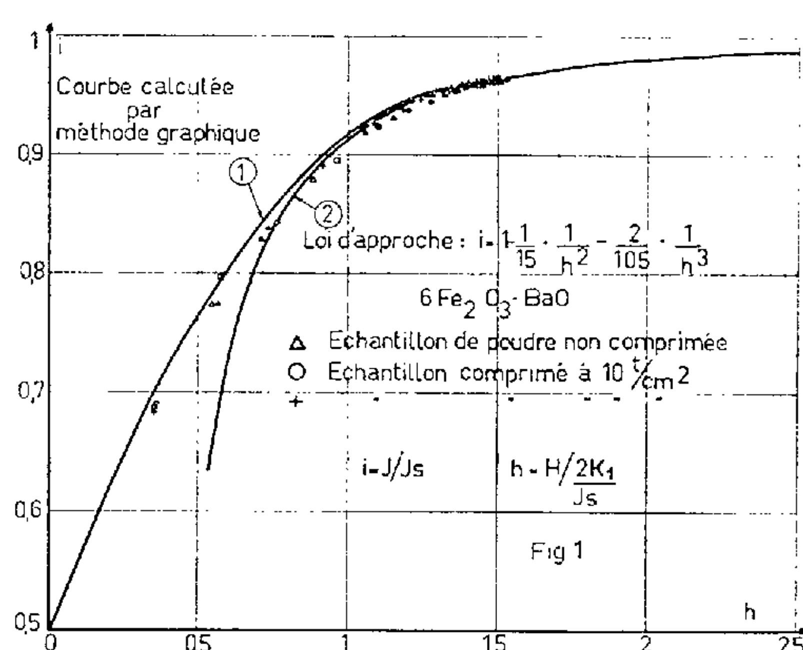
$$\sin 2\theta = 2h\sin(\varphi - \theta)$$

dans laquelle h représente le champ réduit $H/(2K_1/J_s)$.

L'aimantation réduite $i = J/J_s$, suivant le champ, est alors donnée par

$$i = \cos(\varphi - \theta).$$

En calculant pour différents angles φ la variation (i, h) et prenant la moyenne pour toutes les directions φ de l'espace, avec h comme paramètre, on détermine ainsi une courbe générale, qui représente la variation de l'aimantation i en fonction du champ h, suivant la branche descendante du cycle d'hystérésis. Cette courbe est valable à toute température pour toutes les substances polycristallines uniaxes dont la loi d'aimantation est régie par le mécanisme des rotations défini ci-dessus.



Nous avons fait graphiquement les calculs pour toutes les valeurs de H; les résultats en sont représentés suivant la courbe 1 (*fig.* 1).

Pour les valeurs élevées de H, en suivant la méthode de calcul développée par R. Becker [1] au cas des substances cubiques, on montre que la loi d'approche à la saturation des substances polycristallines uniaxes s'écrit jusqu'au quatrième ordre :

$$i = 1 - \frac{1}{15}\frac{1}{h^2} - \frac{2}{105}\frac{1}{h^3} + 0\frac{1}{h^4} + \ldots$$

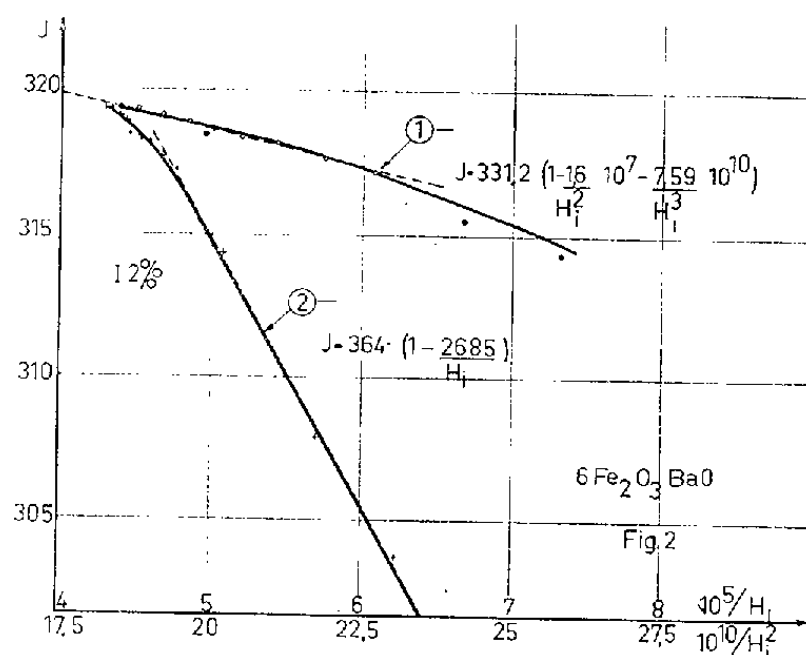
et peut être représentée par la courbe 2 (*fig.* 1).

D'après l'accord entre les deux courbes 1 et 2 ci-dessus on voit que la loi d'approche est valable à 0,5 % près à partir de valeurs de h de l'ordre de 1; on remarquera que le coefficient du terme en $1/h^4$ est nul et que, pour $h = 1$, la valeur du terme en $1/h^3$ représente les 30 % de celle du terme en $1/h^2$.

Pour tenir compte des interactions entre cristallites, on considère que le champ H, appliqué à un cristallite, est égal à la somme du champ moyen $\mathbf{H}_i$ à l'intérieur de l'échantillon et d'un champ de Lorentz de valeur $4\pi J/3$ [2]. Pour des valeurs de J_s de l'ordre de 300 u. é. m. et des champs H, supérieurs à 8 000 Oe, on a vérifié que l'application de cette méthode revenait à multiplier le coefficient du terme en $1/h^2$ de la loi d'approche ci-dessus, dans laquelle on

ferait H égal au champ intérieur H_i, par un coefficient G/2 dont la valeur est à moins de 5 % de celle qu'on peut calculer à partir de l'expression de ce facteur donnée par L. Néel [2].

Le ferrite de baryum, $6Fe_2O_3.BaO$, plus connu commercialement sous le nom de ferroxdure [3], correspond au modèle de substance uniaxe considérée ci-dessus. Sa structure est isomorphe de la magnétoplombite [4]; elle présente la symétrie hexagonale; ses paramètres sont $a = 5{,}88_9$ Å et $c = 23{,}18_2$ Å [5].



Les mesures d'aimantation à température ordinaire, suivant différentes directions d'un monocristal [3] ont montré que l'axe c est de facile aimantation, le plan de base est isotrope et si l'on représente l'énergie magnétocristalline par $K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$, le rapport K_2/K_1 est inférieur à 0,05; ainsi que l'a indiqué H. Danan [6], il est alors suffisant dans les calculs de la loi d'aimantation de se limiter au premier terme.

Les aimantations ont été mesurées par la méthode d'extraction axiale jusqu'à des champs de l'ordre de 25 000 Oe. Si l'on admet, *a priori*, que dans la loi d'approche le terme en $1/h^3$ est négligeable et si l'on représente les valeurs expérimentales de J en fonction de l'inverse du carré du champ H_i à l'intérieur de l'échantillon (courbe 1, *fig.* 2), on peut assimiler à une droite la portion de courbe tracée pour des champs H_i supérieurs à 20 000 Oe; son extrapolation jusqu'à l'axe des ordonnées donne J_s de l'ordre de 330 u. é. m. et, de la valeur de son coefficient angulaire, on déduit que $2K_1/J_s$ est de l'ordre de 16 000 Oe; il en résulte que dans l'intervalle de champ considéré, h est de l'ordre de 1,5 et le terme en $1/h^3$ n'est pas négligeable dans l'expression de la loi d'approche. En ajustant, par approximations successives, l'équation de la loi d'approche sur la courbe expérimentale (courbe 2, *fig.* 1) on a trouvé $J_s = 331{,}2$ u. é. m. et $2K_1/J_s = 16\,300$ Oe, en bon accord avec les valeurs trouvées au cours d'autres expériences [3], [7]. Avec ces données, nous avons pu reporter sur la figure 1 les résultats de nos mesures d'aimantation relatives à trois échantillons de ferroxdure, l'un était en poudre et les deux autres comprimés à 10 t/cm²;

l'accord est satisfaisant avec la courbe calculée dans tout l'intervalle de champ. De cette application, nous ferons remarquer qu'il est difficile avec des mesures dans des champs inférieurs à 20 000 Oe de déterminer avec précision l'aimantation spontanée du ferrite de baryum, que l'extrapolation qu'on serait tenté de faire en adoptant une loi en $1/H_i$ (courbe 2, *fig.* 2) conduirait à une valeur de J_s de 10 % supérieure à la valeur réelle; nous noterons enfin que la forme de la courbe d'aimantation n'est pas influencée par les cavités et inclusions.

Lorsque le rapport $\rho = K_2/K_1$ est supérieur à 0,1; il est nécessaire de tenir compte du terme K_2 dans les calculs de loi d'aimantation ([6]), on montre alors que la loi d'approche s'écrit jusqu'au troisième ordre :

$$i = 1 - \frac{1}{315}\cdot(21 + 48\rho + 32\rho^2)\frac{1}{h^2}$$
$$- \left(\frac{2}{3.5.7} + \frac{48}{3.5.7.9}\rho + \frac{576}{3.5.7.9.11}\rho^2 + \frac{3072}{3.5.7.9.11.13}\rho^3\right)\frac{1}{h^3} + \ldots,$$

on remarque que dans ce cas également, pour des substances dans lesquelles le rapport $2K_1/J_s$ est élevé, le terme en $1/h^3$ ne doit pas être négligé dans le développement de la loi d'approche ([8]).

(*) Séance du 9 février 1959.

([1]) R. Becker et W. Döring, *Ferromagnetismus*, J. Springer, Berlin, 1939, p. 168.

([2]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 9, 1948, p. 193.

([3]) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter et G. W. Von Oosterhout, *Rev. Techn. Philips*, 13, 1952, p. 361.

([4]) V. Adelsköd, *Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi*, 12 A, n° 29, 1, 1938.

([5]) A. Deschamps et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3069.

([6]) H. Danan, *Thèse*, Strasbourg, 1958.

([7]) A. G. Fox, *Proc. Inst. Elect. Engrs*, 104, 1957, p. 371.

([8]) L. Néel, Communication personnelle.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Aberration de sphéricité des lentilles magnétiques de faible convergence.* Note (*) de MM. **Pierre Durandeau, Bernard Fagot** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs donnent la valeur du coefficient d'aberration de sphéricité pour une série de lentilles magnétiques minces, symétriques et dissymétriques. Ces valeurs sont déduites de la mesure précise de l'induction $B(z)$ et de sa dérivée $B'(z)$, sur l'axe de lentilles magnétiques réelles.

Les propriétés paraxiales des lentilles magnétiques minces de faible convergence sont bien connues et peuvent être représentées par des expressions simples ([1]). Mais, si le calcul de l'aberration chromatique de ces lentilles est

immédiat, on trouve peu de renseignements sur leur coefficient d'aberration de sphéricité, les auteurs ayant surtout considéré le cas des lentilles de forte convergence utilisées comme objectif du microscope électronique.

Nous présentons ici les résultats concernant le coefficient d'aberration de sphéricité de ces lentilles magnétiques minces, qui trouvent leur emploi dans de nombreux appareils d'optique électronique. Nous considérons aussi bien le cas des lentilles symétriques que celui des lentilles dissymétriques.

1. *Méthode de calcul.* — L'expression du coefficient d'aberration de sphéricité γ_S d'une lentille magnétique, pour des points conjugués A_0 d'abscisse z_0 et A_1 d'abscisse z_1, a été calculée par différents auteurs. L'une des expressions proposées ([2]) peut s'écrire

$$(1) \qquad \gamma_S = \frac{e}{16\, m_0 \Phi^*} \int_{z_0}^{z_1} \left[\left(B' + B \frac{y'}{y} \right)^2 + B^2 \left(\frac{y'}{y} \right)^2 + \frac{e B^4}{4\, m_0 \Phi^*} \right] y^4 \, dz;$$

$B(z)$, $B'(z)$, induction sur l'axe et sa dérivée première; Φ^*, potentiel accélérateur, compte tenu de la correction de relativité; e/m_0, charge spécifique de l'électron; $y(z)$, trajectoire paraxiale passant par A_0 et A_1; $y(z)$ satisfaisant à la condition $y'(z_0) = 1$, le disque d'aberration rapporté au plan z_0 a un rayon $\rho = \gamma_S \alpha_0^3$; α_0, ouverture réelle du faisceau au point A_0.

Pour une lentille mince, l'expression de γ_S se réduit à ([2]),

$$(2) \qquad \gamma_S = \frac{e}{16\, m_0 \Phi^*} h^4 \int_{-\infty}^{+\infty} B'^2 \, dz$$

[h, hauteur à laquelle la trajectoire $y(z)$ perce la lentille].

Introduisons les coordonnées réduites, $u = z/D$, $\beta = B/B_M$, $\beta' = d\beta/du$, D étant une longueur de référence et B_M l'induction maximum. Compte tenu de l'expression de la distance focale d'une lentille mince,

$$(3) \qquad \gamma_S = \frac{1}{2} \frac{h^4}{f D^2} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \beta'^2 \, du}{\int_{-\infty}^{+\infty} \beta^2 \, du}.$$

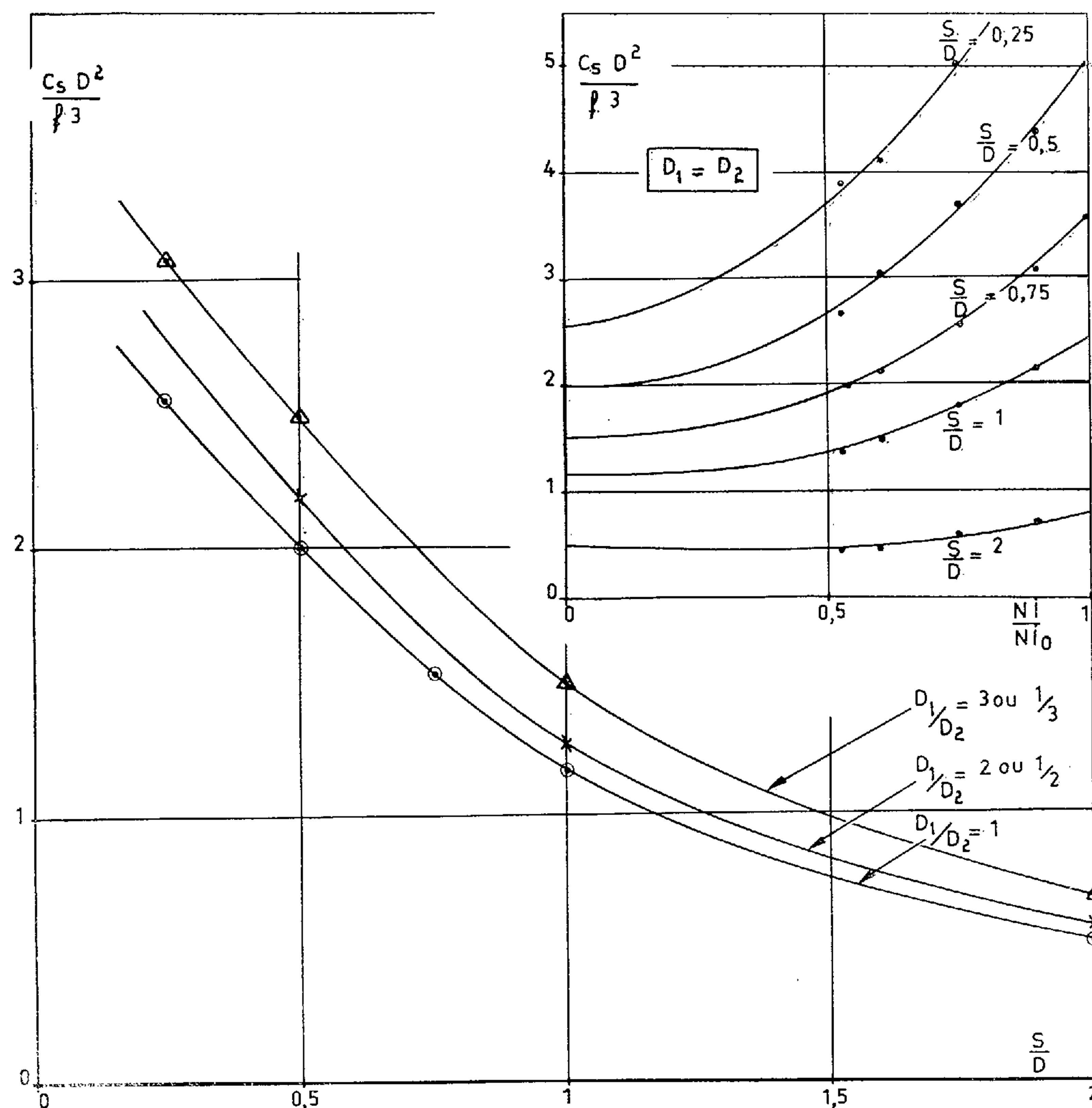
2. *Aberration principale.* — Supposons que z_0 soit l'abscisse du foyer, $h = f y'_0 = f$. La relation (3) devient

$$(4) \qquad \frac{C_S D^2}{f^3} = \frac{1}{2} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \beta'^2 \, du}{\int_{-\infty}^{+\infty} \beta^2 \, du}.$$

Pour une lentille donnée, le second membre est indépendant de l'excitation et du sens de traversée de la lentille. Il ne dépend que de $\beta(u)$, c'est-à-dire des

paramètres $(D_1+D_2)/2S$ et D_1/D_2 ([1]) (pour une lentille mince, on évite aisément tout phénomène de saturation).

L'expression (4) montre que, pour une lentille mince donnée, le coefficient d'aberration de sphéricité au foyer C_S varie comme le cube de la distance



focale. Ce résultat est bien vérifié par l'expérience ([3]). Si l'on modifie l'échelle de construction de la lentille, sans changer sa forme, C_S varie comme $1/D^2$ pour une valeur donnée de f.

Si l'on a tracé les courbes de $C_S D^2/f^3$ en fonction de $(D_1+D_2)/2S$ et D_1/D_2, on pourra calculer C_S pour toutes les lentilles magnétiques minces et toutes les distances focales. Ce sont ces courbes qui donnent la figure 1, $D=(D_1+D_2)/2$ étant le diamètre moyen des trous percés dans les faces polaires. Les valeurs données n'ont pas été déduites d'une représentation analytique simple,

toujours imparfaite, mais de courbes de $B(z)$ et $B'(z)$ déterminées avec précision, sur des lentilles réelles à faces polaires planes, en utilisant une méthode proposée récemment ([4]).

Le deuxième graphique disposé sur la même figure permet de préciser les limites de validité des approximations faites.

3. *Aberration pour un couple quelconque de points conjugués.* — Pour calculer le rayon ρ du disque d'aberration dans le plan z_0, il faut poser $h = z_0 y'_0 = z_0$ et l'on obtient de la même manière

$$(5) \qquad \frac{\gamma_S D^2}{f^3} = \frac{1}{2}\left(\frac{z_0}{f}\right)^4 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \beta'^2 \, du}{\int_{-\infty}^{+\infty} \beta^2 \, du} = \left(\frac{z_0}{f}\right)^4 \frac{C_S D^2}{f^3},$$

C_S étant l'expression calculée ci-dessus pour la distance focale f.

(*) Séance du 9 février 1959.

([1]) Pour des lentilles magnétiques classiques avec circuit magnétique, *voir* par exemple : P. Durandeau et Ch. Fert, *Rev. Opt. th. et appl.*, 36, 1957, p. 205-234, et plus particulièrement le paragraphe 7, du chapitre III. On trouvera aussi dans cet exposé les conventions que nous utilisons ici. Pour les lentilles dissymétriques, *voir* P. Durandeau, P. Tardieu et Ch. Fert, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 79.

([2]) *Voir* par exemple, L. de Broglie, *Optique électronique et corpusculaire*, Paris 1950, p. 145 pour l'expression (1) et p. 146 pour l'expression (2).

([3]) Bastaraud, *D. E. S.*, Toulouse, 1955.

([4]) P. Durandeau, B. Fagot et M. Laudet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2316.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Interprétation de la variation de l'absorption iono-sphérique en fonction de la fréquence.* Note (*) de MM. **Klaus Bibl, Adolf Paul** et **Karl Rawer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour l'interprétation des mesures relatives au coefficient de réflexion de l'ionosphère exprimé en fonction de la fréquence f, différents auteurs ont utilisé dans le passé les expressions suivantes du décrément d'absorption logarithmique, L, relatif à la composante ordinaire :

$$(1) \qquad L = \frac{A}{(f+f_L)^2} \qquad \text{(Booker, 1935)},$$

$$(2) \qquad L = \frac{B_1}{(f+f_L)^2} + C_1 \qquad \text{(Whitehead, 1957)},$$

$$(3) \qquad L = \frac{B}{(f+f_L)^2} + N\,\Delta_0(\eta) \qquad \text{(Bibl et Rawer, 1951)}.$$

f_L désignant la composante longitudinale de la gyrofréquence f_H, $1/\eta$ la fréquence réduite de la couche E normale, égale à 1 pour la fréquence

critique f_0E. La fonction Δ_0 est l'intégrale d'absorption relative à la couche E, elle a été calculée [1], [2] d'après l'hypothèse d'une variation quadratique n_{max} $(1-y^2)$ de la densité électronique en fonction de l'altitude, y, et d'une variation exponentielle du nombre de chocs, $\Psi(\nu)$.

$$(4) \qquad \Delta_0 = \eta^2 \int_{-1}^{-\sqrt{1-\eta^{-2}}} \frac{(1-y^2)\,\psi(y)}{\sqrt{1-\eta^2(1-y^2)}}\,dy,$$

(1) correspond à l'absorption dite « non-déviative »;

(2) est une formule empirique [3];

(3) a été introduit par les auteurs [2] afin de tenir compte de l'absorption non-déviative due en première ligne à la région D (premier membre, valeur B) ainsi que de l'absorption déviative de la région E (second membre, valeur N).

Nous avons étudié un grand nombre de mesures effectuées à heure fixe (midi) sur huit fréquences à la station de Fribourg (Allemagne). La comparaison avec les ionogrammes obtenus durant les mesures nous a permis d'établir que, dans le cas de la présence d'échos d'amplitudes différant nettement des valeurs déterminées à l'aide de la relation (3), une couche E_s était, en général, présente. Les cas de transparence partielle relatifs à la couche E_s ont été éliminés avant le dépouillement, seuls ont été retenus les cas où une couche E_s occultante manifestait son existence. Or, nous avons pu constater pour ces cas que le coefficient effectif de réflexion est presque toujours supérieur à celui de l'écho relatif à la couche E normale.

Ce phénomène peut être expliqué dans le cadre du modèle suivant : La présence d'une couche E_s détermine une forte ionisation limitée à une lame mince située à l'intérieur de la couche E et dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques kilomètres [4]. La présence d'une telle couche occultante ne se manifeste pas par la réflexion sur la couche E des ondes de basses fréquences, l'altitude de réflexion augmentant lentement avec la fréquence, l'intégrale déterminant le décrément d'absorption étant calculée entre l'altitude correspondant à la base de la couche et l'altitude du niveau de réflexion, suivant l'hypothèse d'une variation quadratique de l'ionisation.

Pour la fréquence de rebroussement, f_r, égale à la fréquence de plasma de la région située à la limite inférieure de la lame considérée, le calcul précédent est encore valable. A partir de cette valeur de la fréquence, la réflexion de l'onde considérée se produit toujours à la base de la lame, l'altitude de réflexion étant ainsi sensiblement constante. Cette limite intervient, par suite, dans le calcul de l'intégrale relative au décrément et il en résulte que pour les fréquences supérieures à f_r, réfléchies par la couche E_s, la valeur ainsi calculée se trouve diminuée en raison de la présence de la lame ionisée.

A l'aide de ce modèle nous avons calculé l'intégrale en fonction de f, f_0E et f_r jouant le rôle de paramètres. Nous obtenons ainsi $\Delta(\eta, \eta_0)$ avec $\eta_0 = f_0\mathrm{E}/f_r$. Le champ magnétique terrestre a été négligé, on peut montrer que son influence en ce qui concerne le calcul de l'intégrale ([3]) ne dépasse pas l'ordre de 10 %.

Enfin nous écrivons au lieu de (3)

$$(5) \qquad \mathrm{L} = \frac{\mathrm{B}}{(f+f_{\mathrm{H}})^2} + \mathrm{N}\,\Delta(\eta\,;\,\eta_0).$$

Les observations de l'été 1958 ont été interprétées à l'aide de cette formule, avec les valeurs de f_0E et f_r, les valeurs de B et N étant déterminées à partir de (5) par un procédé graphique ([2]). Une comparaison avec les calculs effectués à partir des relations (1), (2), (3) nous a permis d'établir que la relation plus générale (5) permettait une étude beaucoup plus fine du mécanisme d'absorption. Par rapport aux formules (2) et (3) calculées à l'aide de la moyenne quadratique relatives aux déviations des mesures l'amélioration due à l'utilisation de la nouvelle méthode est très nette. Elle correspond à un facteur de l'ordre de 4 dans le cas de la relation (1).

A l'occasion d'une PIDB une augmentation importante de B a été observée tandis que N ne variait pas.

L'évaluation en termes de B et N des mesures de l'été 1958 a relevé un effet intéressant : Pour les fréquences situées entre 1,7 et 5 MHz, l'absorption des régions E et D sont du même ordre de grandeur. La variation saisonnière de N augmente avec la hauteur du soleil, tandis que celle de B varie en sens inverse. Ce dernier résultat demande encore une confirmation par des observations d'hiver.

Mois (1958).	N valeur observée (dB).	Nombre des chocs au centre de la couche (kHz).	Variation correspondante de la hauteur du centre de la couche (km).
Avril	5,3	10,9	0
	5,9	12,1	−0,71
Mai	6,6	13,5	−1,46
	6,5	13,3	−1,36
Juin	7,5	15,4	−2,35
	7,9	16,2	−2,70
Juillet	7,4	15,2	−2,26
	7,0	14,4	−1,90
Août	7,0	14,4	−1,90
	5,9	12,1	−0,71
Septembre	5,3	10,9	0

Nous pouvons toutefois constater que la variation systématique saisonnière est plutôt due à l'absorption déviative relative à la région E. Les valeurs médianes mensuelles sont données par le tableau ainsi que la variation en fonction de l'altitude, de la couche E, nécessaire pour expliquer la variation observée de N. Nous trouvons ainsi que l'altitude du centre de la couche E de mars à juin doit avoir diminué de 3 km environ, valeur qui nous paraît donner une explication satisfaisante des observations. Les variations observées de la hauteur virtuelle, h'E, semblent confirmer ce résultat.

(*) Séance du 9 février 1959.

([1]) E. Argence, M. Mayot et K. Rawer, *Ann. Géophys.*, 6, 1950, p. 242-285.
([2]) K. Bibl et K. Rawer, *J. Atm. Terr. Phys.*, 2, 1951, p. 38-50.
([3]) J. D. Whitehead, *J. Atm. Terr. Phys.*, 10, 1957, p. 12-19.
([4]) C. Seddon, *J. Geophys. Res.*, 58, 1953, p. 323-335.
([5]) E. Argence, K. Rawer et K. Suchy, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 190.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du noyau de carbone 12 en trois particules α.* Note (*) de M. **Jean Yoccoz**, transmise par M. Francis Perrin.

Le modèle α est utilisé pour interpréter la décomposition du carbone 12 aux grandes énergies.

Le modèle α strict, à lui seul, ne saurait expliquer correctement le spectre des états excités de ^{12}C ([1]), mais comme alternative aux modèles à particules indépendantes, il est possible qu'il soit utile dans l'interprétation des expériences $p(^{12}C, 3\alpha)p'$ à hautes énergies ([2]). Nous admettrons que cette désintégration se fait par l'intermédiaire du noyau ^8Be, bien que cette restriction ne soit pas essentielle, la fonction d'onde introduite pour ce noyau étant simplement la fonction d'onde de deux particules α. La probabilité de transition du système initial au système final (caractérisé par les vecteurs d'onde $\vec{k}_p$, $\vec{k}_\alpha$, $\vec{k}_{Be}$ est donnée par

$$w\, d\vec{k}_p\, d\vec{k}_\alpha\, d\vec{k}_{Be} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_p - E'_p - E_\alpha - E_{Be} - \varepsilon)\, d\vec{k}_p\, d\vec{k}_\alpha\, d\vec{k}_{Be}.$$

les E étant les énergies respectives, et ε étant reliée au bilan de la réaction. Les calculs sont faits dans le système du laboratoire.

$\vec{r}_p$, $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$, $\vec{r}_3$, sont les rayons vecteurs du proton et des 3α; le potentiel perturbateur est l'interaction supposée proton-α. L'élément de matrice M contient deux types de termes, en approximation de Born, les uns directs, de

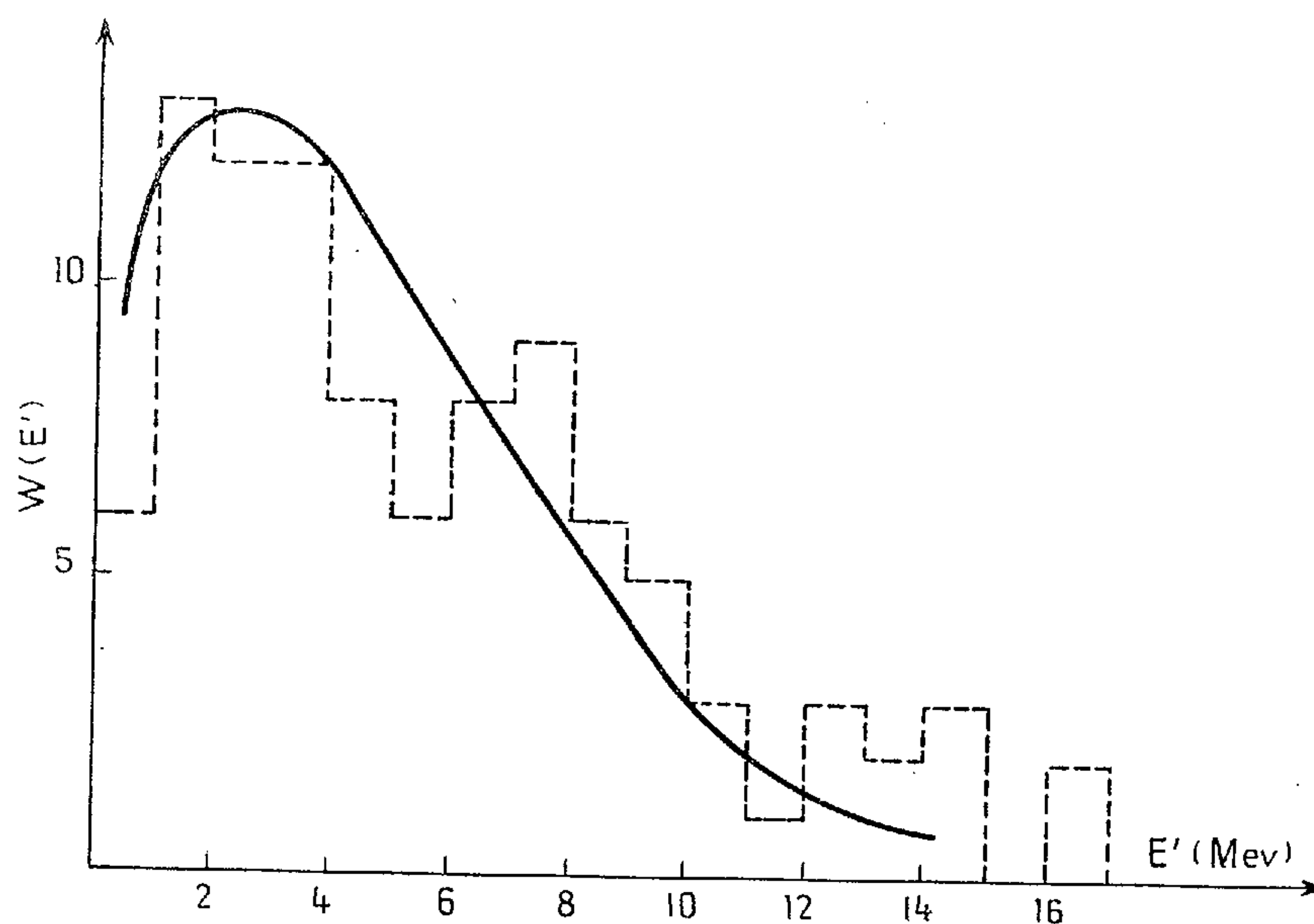
la forme

$$D = \int e^{-i\vec{k}_p.\vec{r}_p - i\vec{k}_\alpha.\vec{r}_3} \psi^*_{Be}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\, V(\vec{r}_3 - \vec{r}_p)\, e^{i\vec{k}_p.\vec{r}_p} \psi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3\, d\vec{r}_p,$$

les autres d'échange, de la forme

$$E = \int e^{-i\vec{k}'_p.\vec{r}_p - i\vec{k}_\alpha.\vec{r}_3} \psi^*_{Be}(\vec{r}_1 \vec{r}_2)\, V(\vec{r}_1 - \vec{r}_p)\, e^{i\vec{k}_p.\vec{r}_p} \psi_C(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3\, d\vec{r}_p.$$

A un facteur constant près, et une fonction δ qui traduit la conservation de



l'impulsion totale, ces deux types de termes sont donnés par la formule

$$D\ (\text{ou } E) = V(\Delta\vec{k}_p) \int \psi^*_{Be}(\vec{\rho})\, \psi_C(\vec{R}', \vec{\rho})\, e^{i\vec{q}.\vec{R}'}\, d\vec{R}'\, d\vec{\rho},$$

$V(\Delta\vec{k}_p)$ est la matrice de collision $p-\alpha$, qui ne dépend que de $\Delta\vec{k}_p = \vec{k}_p - \vec{k}'_p$ en approximation de Born (on pourrait le cas échéant utiliser la matrice de collision libre).

$\vec{\rho}$ est le rayon vecteur $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

$\vec{R}'$ est le rayon vecteur de la particule 3 éjectée par rapport au centre de gravité des deux autres.

$\vec{q}$ est un vecteur d'onde égal à $\Delta\vec{k}_p - \vec{k}_\alpha$ pour le terme direct et $\vec{k}_\alpha$ pour le terme d'échange.

Dans les deux cas on voit que l'élément de matrice est proportionnel à l'amplitude de probabilité de trouver une certaine impulsion dans le mouve-

ment relatif d'une particule par rapport au centre de masse des deux autres; si l'on s'intéresse surtout aux particules α de grande énergie, on pourra négliger le terme d'échange, l'expérience montrant que dans cette situation $|\Delta\vec{k}_p - \vec{k}_\alpha| \ll |\vec{k}_\alpha|$. Il faut noter que $\hbar(\Delta\vec{k}_p - \vec{k}_\alpha)$ serait l'impulsion que devrait avoir la particule α avant la collision, si l'on veut interpréter ces particules α de grande énergie comme provenant d'une collision libre $p - \alpha$. L'évaluation de l'intégrale $I(\vec{q})$ a été faite dans le cadre d'un modèle α strict, la fonction d'onde du ^{12}C étant le produit d'une fonction d'onde de rotation et d'une fonction d'onde de vibration. En supposant que les deux fréquences de vibration sont égales [$\hbar\omega = 8$ MeV; en fait $\hbar\omega_0 = 7,65$ MeV, $\hbar\omega_1 = 8,50$ MeV dans l'identification (a) de ([1])] les résultats se simplifient, et, pour un niveau donné de ^8Be (de spin 0, 2, 4), et toujours à certains facteurs numériques près, on a

$$I^l(\vec{p}) = J_1^l J_2^l; \qquad J_1^l = \int s^{\frac{3}{2}} ds \psi_{Be}^*(s) e^{-\frac{\alpha^2}{4}(a_0-s)^2}, \qquad J_2^l = \int r^{\frac{3}{2}} dr j_l\left(\frac{3}{2}|\vec{q}|r\right) e^{-\frac{\alpha^2}{4}(a_0-r)^2}.$$

$s = \rho/\sqrt{3}$; $a_0\sqrt{3}$: distance moyenne des particules α dans ^{12}C. $|J_1|^2$ mesure les probabilités relatives de trouver les différents états excités de ^8Be.

$|J_2|^2$ est une fonction de $E' = (\hbar^2/2M_\alpha)|\Delta\vec{k}_p - \vec{k}_\alpha|^2$, et peut être reliée directement à l'expérience puisque c'est la seule quantité de ce type dans l'élément de matrice. Nous avons tiré les valeurs relatives de $|J_1|^2$ de l'expérience, et tenant compte du facteur statistique qui introduit essentiellement un facteur $\sqrt{E'}$, nous avons trouvé une distribution $w(E')\, dE'$ qui reproduit assez bien la distribution expérimentale (*fig.* 1) les deux distributions étant normalisées à $E' = 2,7$ MeV. Il en est de même pour la distribution des pertes d'énergie du proton, mais avec beaucoup plus d'incertitudes dues à notre connaissance très imparfaite de $V(\Delta\vec{k}_p)$.

(*) Séance du 2 février 1959.

([1]) A. GLASSGOLD, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 701.

([2]) A. SAMMAN, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1958.

(*Institut de Physique théorique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure du nombre moyen de neutrons prompts émis lors de la fission du plutonium* 239 *induite par des neutrons de* 14,2 MeV. Note (*) de M. **JEAN LEROY**, présentée par M. Francis Perrin.

Le nombre moyen ν^{239} de neutrons prompts émis lors de la fission de ^{239}Pu induite par des neutrons de 14,2 MeV, a été mesuré par comparaison avec le nombre moyen ν^{238} de neutrons prompts émis lors de la fission de ^{238}U par des neutrons de 14,2 MeV. La valeur obtenue est $\nu^{239} = 4,75 \pm 0,4$.

Principe. — Un faisceau collimaté de neutrons de 14,2 MeV est envoyé dans une chambre à fission double contenant d'une part des dépôts de ^{238}U et d'autre part des dépôts de ^{239}Pu. Les neutrons de fission provenant de l'uranium ou du plutonium sont détectés par un assemblage de compteurs proportionnels à BF^3 noyés dans de la paraffine ; ces compteurs sont placés autour de la chambre à fission de manière à ne pas recevoir directement les neutrons du faisceau. Les fissions qui se produisent dans les dépôts de ^{238}U sont pratiquement toutes induites par le faisceau de neutrons de 14,2 MeV; il n'en est pas de même pour le plutonium, car les dépôts utilisés contiennent une proportion de ^{240}Pu suffisante pour donner un taux de fissions spontanées appréciable; par ailleurs les neutrons ralentis dans la paraffine entourant la chambre à fission peuvent aussi induire des fissions dans le plutonium.

Les fissions induites par des neutrons de 14,2 MeV dans le plutonium sont sélectionnées en retenant seulement celles qui se trouvent en coïncidence avec la particule α associée au neutron de 14,2 MeV lors de sa production par la réaction ${}^2_1d + {}^3_1t \rightarrow {}^4_2\alpha + {}^1_0n$. Le temps de résolution de ce circuit à coïncidence est de 0,15 μ/s.

On compte simultanément sur des appareils distincts, les fissions de l'uranium, les fissions par neutrons de 14,2 MeV dans le plutonium, les coïncidences entre fissions de l'uranium et neutrons détectés par les compteurs à BF^3, les coïncidences entre fissions par neutrons de 14,2 MeV dans le plutonium et neutrons détectés par les compteurs à BF^3, et enfin l'ensemble des neutrons détectés par les compteurs à BF^3. Le temps de résolution des coïncidences est de 200 μ/s.

Pour chacun des éléments fissiles, plutonium et uranium, on calcule le rapport du nombre de coïncidences non accidentelles au nombre de fissions. Ces rapports sont respectivement égaux à $e\nu^{238}$ et $e\nu^{239}$ où e représente la probabilité moyenne pour qu'un neutron né d'une fission dans la chambre soit détecté par un des compteurs dans les 200 μs suivant sa naissance.

Cette probabilité est supposée être la même pour les neutrons de fission de l'uranium et du plutonium.

Le quotient de ces deux rapports nous donne ν^{239}/ν^{238}. On en déduit ν^{239} en utilisant pour ν^{238} une valeur mesurée dans une expérience précédente ([1]), ([2]).

Appareillage. — Le dispositif expérimental est le même que dans l'expérience décrite en ([2]). Nous avons dû toutefois faire quelques modifications au dispositif électronique pour réaliser les coïncidences entre fissions du plutonium et particule α de la réaction $d + t \rightarrow n + \alpha$. Ces particules α sont détectées par un scintillateur au ZnS (Ag). La chambre à fission contient 500 mg d'uranium et 80 mg de plutonium ; les 80 mg sont répartis également sur quatre chaînes d'amplification afin de diminuer l'effet d'empilement des impulsions dues aux particules α de la radioactivité du plutonium. Le diamètre de la chambre à fission a été légèrement réduit afin de diminuer l'influence de l'anisotropie

angulaire des fragments de fission sur la probabilité de détection des neutrons de fission e.

Du fait de la mauvaise focalisation du faisceau de deutons sur la cible contenant le tritium, la probabilité pour qu'une fission induite par un neutron de 14,2 MeV soit en coïncidence avec la particule α associée n'était que de 0,15. Nous avons ainsi obtenu un taux de comptage extrêmement bas, en moyenne 4 à 5 coups/h.

Résultats. — L'erreur principale est l'erreur statistique car nous n'avons pu compter que 400 coïncidences entre neutrons et fissions du plutonium. Les autres erreurs, par exemple les variations d'anisotropie angulaire des fragments de fissions, sont certainement négligeables.

Nous trouvons

$$\frac{\nu^{239}}{\nu^{238}} = 1,045 \pm 0,08$$

Si $\nu^{238} = 4,55 \pm 0,15$, cela donne

$$\nu^{239} = 4,75 \pm 0,4 \text{ à } 14,2 \text{ MeV}.$$

Cette valeur est en bon accord avec celles trouvées par d'autres auteurs (³) et (⁴), soit

$$\nu^{239} = 4,61 \pm 0,2 \quad \text{à } 14,2 \text{ MeV} \quad (^3)$$

et

$$\nu^{239} = 4,2 \quad \pm 0,15 \text{ à } 14,0 \text{ MeV}$$
$$\nu^{239} = 4,85 \pm 0,5 \quad \text{à } 14,1 \text{ MeV} \quad (^4)$$

(*) Séance du 9 février 1959.

(¹) S. Blaise, M. Gaudin, R. Joly, J. Leroy et G. Vendryes, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 66.

(²) J. Leroy, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 200.

(³) G. M. Smirenkin et coll., *Atomnaya Energiya*, 4, 1958, p. 188-190.

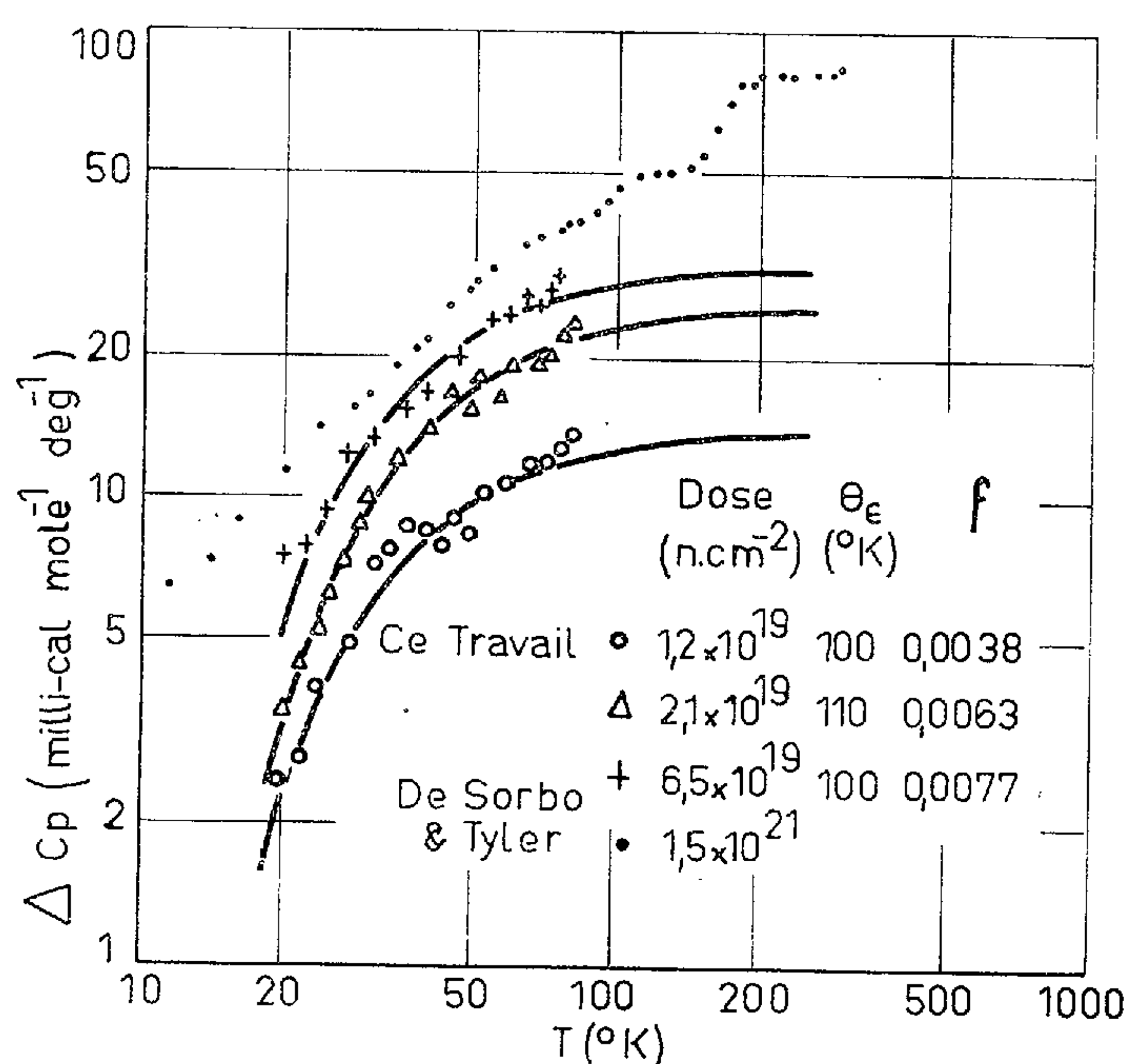
(⁴) I. Johnstone, A. E. R. E. Harwell, Rapport non publié, 1956; E. R. Graves, Los Alamos, Rapport non publié, 1954; cités par R. B. Leachman, Rapport P/2 467 de la Seconde Conférence Internationale sur l'Utilisation pacifique de l'Énergie atomique.

NEUTRONIQUE. — *L'effet de l'irradiation neutronique sur la chaleur spécifique du graphite.* Note (*) de MM. **Bruce Bailey Goodman, Louis Monpetit** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

L'augmentation de la chaleur spécifique du graphite due à l'irradiation neutronique a été mesurée entre 20 et 80°K pour trois doses différentes. Pour les faibles doses ($< 10^{19}$ neutrons.cm⁻²) il semble que cette augmentation de la chaleur spécifique puisse être attribuée directement à la production des atomes interstitiels seuls.

Nous avons étudié l'augmentation de la chaleur spécifique du graphite due à l'irridiation neutronique effectuée à température ambiante. Les mesures de

la chaleur spécifique ont été faites entre 20 et 80°K, avec une précision d'environ 1 %, dans un calorimètre classique du type Nernst. Étant donnée la dispersion, allant jusqu'à 10 %, trouvée entre les chaleurs spécifiques de différents échantillons non irradiés il était indispensable de mesurer la chaleur spécifique d'un même échantillon avant et après l'irradiation, ce qui différencie nos mesures des mesures précédentes ([1]). Les augmentations de la chaleur spécifique, ΔC_p, d'échantillons ayant subi trois doses différentes sont portées (*fig.* 1) ainsi que les résultats de de Sorbo et Tyler ([1]).



Il est évident que l'augmentation de la chaleur spécifique, ainsi que les changements d'autres propriétés physiques du graphite ([2]), doit être liée à la production des défauts dans le réseau, tels que ceux mis en évidence par rayons X ([3]). Or, la radiocristallographie montre que les atomes interstitiels se situent entre les plans adjacents d'atomes de carbone. Étant donnée la structure du graphite nous avons supposé que de tels interstitiels sont les seuls défauts qui puissent donner des nouvelles vibrations du réseau ([4]) de fréquence assez basse pour influer sur la chaleur spécifique dans notre gamme de température.

Il semble probable que les atomes interstitiels se placent sur une ligne qui lie le centre d'un hexagone d'atomes à un atome isolé du plan adjacent voisin ([5]). Ce dernier atome a trois plus proches voisins dans son plan, ce qui ramène à dix le nombre des proches voisins de l'atome interstitiel que nous allons considérer. Pour calculer les valeurs approchées des fréquences des

vibrations de l'interstitiel, nous avons supposé que le réseau reste fixe et que le potentiel entre l'interstitiel et chacun de ses dix plus proches voisins est de la même forme que celui entre des paires d'atomes dans des plans voisins du réseau non perturbé. Nous avons utilisé les deux formes de potentiel $\Phi_1 = -\mu r^{-6} + \nu r^{-12}$ et $\Phi_2 = -\mu r^{-6} + B\exp(-r/\rho)$, où r est la distance entre les atomes et μ, ν, B et ρ sont des constantes ([6]). Les températures caractéristiques, θ_n pour le seul mode de vibration normal aux plans, et θ_p pour les deux modes équivalents de vibration parallèles aux plans, ont été calculées en fonction de la séparation locale des plans. On trouve que, pour une séparation et une loi de potentiel données, θ_n se trouve de 3 à 10 fois supérieure à θ_p. Il semble probable donc que ΔC_p soit uniquement dû aux deux modes de vibration parallèles aux plans.

Nous avons pu représenter ΔC_p pour chacun des trois échantillons par une simple fonction d'Einstein (courbes en traits pleins, *fig.* 1) chacune ayant sensiblement la même température caractéristique : $\theta_E = 105 \pm 5^\circ$K. La valeur de la séparation locale des plans qui donne à θ_p cette valeur est 5,2 Å pour Φ_1 et 4,4 Å pour Φ_2, tandis que la séparation normale des plans est 3,35 Å. Donc nous trouvons que l'augmentation locale de la séparation entre les plans est de l'ordre de $1,4 \pm 0,4$ Å, tandis que des mesures aux rayons X sur deux échantillons différents ([3]) ont donné 0,94 et 1,64 Å respectivement. L'accord, au moins approximatif, entre ces nombres et les nôtres tend à confirmer, malgré son caractère extrêmement simplifié, l'interprétation de notre valeur de θ_E.

De plus, d'après cette théorie, pour des températures grandes par rapport à θ_E, mais toujours suffisamment basses pour que les modes de vibration que nous avons négligés ne soient pas excités, ΔC_p doit tendre vers $2Rf$, où R est la constante des gaz et f la fraction des atomes en position interstitielle. Malheureusement, nos mesures ne s'étendent pas au-dessus de 80° K, mais nous avons calculé des valeurs de f (*fig.* 1) en supposant que les résultats peuvent être extrapolés par la fonction d'Einstein.

Pour les plus basses valeurs de D, la dose de neutrons, le rapport f/D tend vers une valeur constante, $(3,4 \pm 0,5).10^{-22}$ par neutron.cm^{-2}, qui représente donc la fraction d'atomes déplacés par neutron.cm^{-2}. Primak ([7]) a interprété des mesures sur l'effet de l'irradiation neutronique sur l'énergie emmagasinée, la déformation du réseau et l'effet Hall et il a trouvé que tous donnent pour la fraction d'atomes déplacés par l'irradiation à température ambiante $(4 \pm 1).10^{-22}$ par neutron.cm^{-2}. Cet accord avec notre résultat tend à confirmer notre hypothèse implicite que, pour le graphite faiblement irradié ($< 10^{19}$ neutrons.cm^{-2}), les interstitiels sont bien des atomes seuls plutôt que des groupes d'atomes. Car il semble qu'un groupe interstitiel de n atomes aurait moins que $2n$ modes de vibration de basse θ_E, à cause de la rigidité des liaisons entre les atomes membres du groupe.

Cependant les résultats pour notre échantillon le plus irradié ainsi que

ceux de de Sorbo et Tyler (¹) montrent qu'à partir d'une dose de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} neutrons.cm^{-2} l'augmentation de la chaleur spécifique tend à se saturer. C'est probablement à partir de cette dose que commence la formation de groupes d'atomes interstitiels, comme le montre aussi l'énergie d'activation élevée (²) pour la guérison des échantillons irradiés à des doses supérieures à 10^{20} neutrons.cm^{-2}. D'ailleurs on peut remarquer que les résultats de de Sorbo et Tyler n'ont plus l'allure d'une simple fonction d'Einstein, telle qu'on l'attend d'interstitiels bien séparés les uns des autres.

(*) Séance du 9 février 1959.

(¹) I. ESTERMANN et G. I. KIRKLAND, *U. S. Atomic Energy Commission*, Report CC-3161, 1945; W. DE SORBO et W. W. TYLER, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 244.

(²) W. K. WOODS, L. P. BUPP et J. F. FLETCHER, *Proceedings of the International Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy*, Genève, 1956, p. 455; G. M. KINCHIN, *ibid*, p. 472, G. R. HENNIG et J. E. HOVE, *ibid*, p. 666.

(³) G. E. BACON et B. E. WARREN, *Acta Crystallographica*, 9, 1956, p. 1029.

(⁴) E. W. MONTROLL et R. B. POTTS, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 525.

(⁵) G. J. DIENES, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1194.

(⁶) A. D. CROWELL, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 446.

(⁷) W. PRIMAK, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1681.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Études cinétiques sur la décomposition en solution aqueuse des ruthénocyanures.* Note de M. **GUY EMSCHWILLER** (¹), présentée par M. Paul Pascal.

Les ruthénocyanures subissent, dans les mêmes conditions que les ferrocyanures, des décompositions hydrolytiques donnant naissance à des dérivés pentacyanés; les cinétiques ont été suivies en mettant à profit la réaction colorée fournie par le nitrosobenzène. La production de dérivés tétracyanés a aussi été mise en évidence.

J'ai reconnu que les solutions aqueuses de ruthénocyanures sont susceptibles de subir des réactions d'hydrolyse analogues à celles qui ont été établies pour les ferrocyanures et que j'ai soumises à des études quantitatives (²). Ici encore, l'étape première est la production d'un pentacyanure, dont j'ai pu déceler l'existence et suivre les cinétiques de formation en mettant à profit sa éaction colorée avec le nitrosobenzène.

Il suffit de mettre en présence une solution de ruthénocyanure et du nitrosobenzène pour que puisse se développer spontanément une coloration orangée (au lieu de violette pour les ferrocyanures). Par analogie, il apparaît légitime de se représenter que l'hydrolyse du ruthénocyanure produit du ruthénoaquopentacyanure, que le nitrosobenzène transforme en ruthénonitrosobenzènepentacyanure coloré; son spectre d'absorption comporte une

large bande, dont le maximum est situé aux environs de 475 mμ. La réaction peut être utilisée à des dosages colorimétriques; la courbe d'étalonnage a été dressée en décomposant les solutions de ruthénocyanure en excès par des doses connues de chlorure mercurique en présence de nitrosobenzène, méthode dont la valeur a été éprouvée avec les ferrocyanures.

Décomposition en milieu acide. — L'hydrolyse spontanée des solutions de ruthénocyanures étant très sensible à l'influence du pH, les études cinétiques ne peuvent avoir de sens qu'en milieu tamponné. J'ai expérimenté essentiellement sur des solutions millimolaires, en présence de nitrosobenzène en excès, dans un domaine de pH approximativement compris entre 1 et 7, à des températures allant de 30 à 50° C.

La réaction de production du complexe coloré est d'ordre 1 par rapport au ruthénocyanure. Comme pour les ferrocyanures, les constantes de vitesse sont d'autant plus grandes que le pH est plus faible et semblent tendre vers une limite quand l'acidité va croissant [*cf.* ([2a]), ([2d])], les valeurs devenant sensiblement indépendantes du pH pour les pH inférieurs à 2 environ (au lieu de 4 environ pour les ferrocyanures). Les pH pour lesquels les constantes de vitesse sont égales à la moitié de la valeur limite sont de l'ordre de 3,2 à 3,3 (au lieu de 5,7 à 5,8 pour les ferrocyanures). Les réactions deviennent extrêmement lentes aux pH inférieurs à 7, dans le domaine de température étudié.

Ici encore, l'influence du pH s'interprète de la façon la plus simple en admettant la coexistence en solution des ions $Ru(CN)_6^{----}$ et $Ru(CN)_6H^{---}$ en équilibre acidobasique, l'ion acide étant le seul responsable des décompositions observées. L'ion $Ru(CN)_6H^{---}$ apparaîtrait ainsi plus acide que l'ion $Fe(CN)_6H^{---}$.

Je rapporte, dans le tableau qui suit, les valeurs limites trouvées, en moyenne, pour les constantes de vitesse (la seconde étant prise pour unité de temps) tant pour les solutions de ruthénocyanures (pH 1,9) que pour les solutions de ferrocyanures (pH 3,9) à la même concentration 10^{-3} M, ainsi que les énergies et entropies d'activation calculées.

	Ruthénocyanures.	Ferrocyanures.
Constante de vitesse limite à 30° C	$25,3.10^{-7}$	$13,6.10^{-7}$
» » » à 40° C	$112 \ .10^{-7}$	$59,8.10^{-7}$
» » » à 50° C	$456 \ .10^{-7}$	$231 \ .10^{-7}$
Énergie d'activation (kcal/mol)	28,1	27,7
Entropie d'activation à 50° (cal/degré)	6,3	3,9

Comme pour les ferrocyanures, et sans doute pour la même raison, l'énergie d'activation va croissant avec le pH; elle a été trouvée de 29,7 kcal/mol au pH 3, de 31,7 kcal/mol au pH 4.

Décomposition photochimique. — Les solutions de ruthénocyanures sont hydrolysées quand on les soumet, dans un ballon de silice, à l'action des

radiations ultraviolettes d'une lampe à vapeur de mercure. Les solutions irradiées donnent la réaction colorée avec le nitrosobenzène; mais, ici encore, il se produit dans l'obscurité une rétrogradation qui témoigne de l'existence de la réaction inverse des ions cyanures et ruthénoaquopentacyanures. La cinétique de cette recombinaison a pu être suivie en pH 9,9 à diverses températures, en particulier à 50°; on retrouve, de même que pour les ferrocyanures [*cf.* ([2b]), ([2d])], une influence très grande de la concentration même du ruthénocyanure sur la vitesse, qui est d'autant plus petite que la teneur en ruthénocyanure est plus grande. La recombinaison est également ralentie si, à la solution de ruthénocyanure irradiée, on ajoute du ferrocyanure.

Décomposition par les sels mercuriques. — La décomposition des solutions de ruthénocyanures est, elle aussi, grandement accélérée en présence de sels mercuriques. Ici encore, il faut distinguer deux types de réactions, l'une stœchiométrique, l'autre catalytique, susceptibles d'être étudiées séparément [*cf.* ([2c]), ([2d])].

La réaction stœchiométrique procède plus lentement, à une température donnée, que pour les ferrocyanures; elle peut donc être suivie cinétiquement à des températures plus élevées. Elle paraît se dérouler également en deux étapes et le pH a peu d'influence dans un assez vaste domaine. C'est ainsi que, à 25° C, les vitesses initiales sont les mêmes pour les pH compris entre 4 et 6, un peu plus rapides en pH 7, maxima vers le pH 8, puis décroissant pour devenir nettement plus lentes au pH 10. Les réactions ont tendance à se ralentir dans la deuxième étape pour les pH supérieurs à 8; par contre, dans les milieux de pH inférieur à 6, on observe la réaction catalytique qui succède à la réaction stœchiométrique, d'autant plus rapidement que la solution est plus acide.

Ici encore, on retrouve les mêmes vitesses de décomposition, pour une quantité de chlorure mercurique donnée, si le ruthénocyanure est en excès suffisant. Par exemple, pour la concentration 3.10^{-5} du chlorure mercurique, la teneur du ruthénocyanure est à peu près sans influence sur la vitesse d'apparition du complexe coloré de 2.10^{-4} à 5.10^{-3} M.

Si le chlorure mercurique est en excès, une coloration nouvelle apparaît, rose au lieu d'orangée; j'ai décrit récemment un fait analogue dans le cas des ferrocyanures [*cf.* ([2e])]. Par analogie, il convient d'admettre la formation de l'ion ruthénodinitrosobenzènetétracyanure; la nouvelle bande d'absorption présente un maximum vers 515 mμ. Mais, tandis qu'avec les ferrocyanures il m'a été possible d'obtenir des solutions renfermant le second complexe coloré, plus stable, à l'exclusion du premier, la situation se révèle ici moins favorable, de sorte que je n'ai pu déterminer encore le spectre d'absorption du second complexe coloré du ruthénium ni, par suite, doser ce constituant.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Claude Drouard.

([2]) *a.* G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 72; G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 44. *b.* G. Emschwiller et J. Légros, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1491. *c.* G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1610 et 1883. *d.* G. Emschwiller, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, III, 1957, p. 164. *e.* G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 242, 1958, p. 1115.

(Laboratoire de Chimie physique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la dissociation de la valine et de celle de ses complexes avec le nickel dans les mélanges eau-alcool méthylique en fonction du pourcentage d'alcool méthylique.* Note de Mlle **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Détermination à 25° en fonction du pourcentage d'alcool méthylique, d'une part, des constantes de dissociation des groupes —COOH et —NH_3^+ de la valine, et d'autre part, des constantes de formation des complexes Ni^{++}-valine.

Les méthodes de détermination des constantes sont analogues à celles utilisées précédemment ([1]), elles nécessitent la connaissance du pH en chaque point des courbes de titrage par la potasse ou l'acide chlorhydrique, soit de l'acide aminé, soit du mélange acide aminé-nickel, or la détermination du pH dans les solutions non aqueuses présente certaines difficultés, elle exige, nous l'avons vu ([2]), l'établissement d'une échelle de pH valable uniquement dans le solvant considéré, pour les milieux eau-alcool méthylique une telle échelle nous a été fournie par C. L. de Ligny et P. F. M. Luykx ([3]).

Les résultats sont groupés dans les tableaux I et II.

Tableau I.

Valeurs des constantes de dissociation des groupes —COOH *et* —NH_3^+ *de la valine à 25° en fonction du pourcentage (en poids) de méthanol.*

	0 %.	39,1 %.	70 %.	90 %.	100 %.
pK_B	2,32	2,96	3,55	4,36	6,41
pK_A	9,62	9,60	9,58	10,13	11,69

Tableau II.

Valeurs des constantes de formation des différents complexes Ni^{++} *valine à 25° en fonction du pourcentage de méthanol (en poids).*

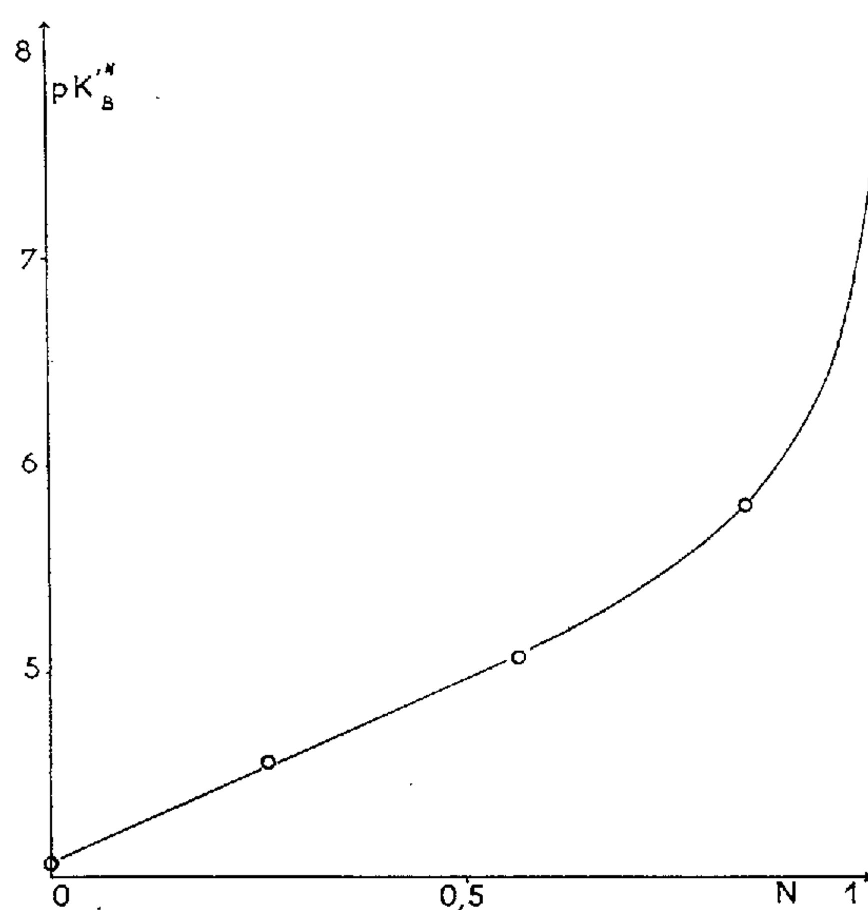
	0 %.	39,1 %.	70 %.	90 %.	100 %.
$\log k'_1$	5,45	5,85	6,52	–	–
$\log k'_2$	4,27	4,85	5,33	–	–
$\log k'_3$	2,48	3,07	3,78	–	–

Afin de mieux faire apparaître l'influence du solvant nous avons exprimé les

constantes précédentes dans l'échelle des fractions moléculaires N, ces nouvelles constantes étant liées aux anciennes par la relation

$$\log k'^{N} = \log k' + \log \frac{1000\, d_0}{M_0},$$

où d_0 et M_0 représentent la densité et la masse moléculaire moyenne du solvant.



La figure 1 donne la variation du $pK_B'^{N}$ de la valine en fonction de la fraction moléculaire N d'alcool méthylique, on remarque que l'influence de l'alcool méthylique devient très importante seulement lorsqu'on dépasse 90 % (N=0,835). De plus cette allure de courbe laisse à penser que la structure de l'acide aminé change lorsque la teneur en méthanol devient importante, les ions mixtes prédominant dans l'eau diminueraient au profit des molécules neutres, cette supposition permettrait d'expliquer les résultats du tableau II : en effet pour 90 et 100 % de méthanol, les valeurs des constantes obtenues en utilisant la méthode de Bjerrum n'ont plus aucun rapport avec celles déterminées pour des pourcentages inférieurs. Si l'acide aminé est sous forme de molécules neutres dans les milieux riches en méthanol, il ne joue plus le rôle d'agent bidentate et l'on comprend alors pourquoi les calculs des constantes faits, en supposant que les complexes Ni-valine sont des chélates ne peuvent aboutir.

(1) S. Pelletier, J. Curchod et M. Quintin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.

(2) S. Pelletier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1996.

(3) C. L. de Ligny et P. F. M. Luykx, *Rec. trav. chim.*, 77, 1956, p. 154.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Recristallisation « secondaire » et recristallisation « tertiaire » du fer doux écroui par laminage et recuit sous hydrogène.* Note de MM. **Pierre Coulomb** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le fer doux laminé et recuit sous hydrogène présente une texture « secondaire » marquée surtout par l'absence de cristaux (100) parallèles au plan de la tôle. Cette texture constituée de grains (110), (111) et (112) est en général remplacée par une texture « tertiaire » à gros grains (110) [001].

L'évolution des textures de recristallisation a été très étudiée sur divers métaux, en particulier sur les alliages fer-silicium cubiques centrés. Par contre, les dernières étapes de cette évolution n'ont fait l'objet que d'études partielles dans le cas du fer doux [1], [2]. L'objet de cette étude est d'établir, par détermination systématique des orientations des cristaux par la méthode de Laue en retour, l'évolution des textures apparaissant aux divers stades de la croissance discontinue.

1° Pour un métal modérément écroui (de 50 à 80 %) et dans les premiers stades de la croissance exagérée où les cristaux secondaires ont encore des contours déchiquetés et restent isolés les uns des autres, 60 % des cristaux ont un plan (110) dans le plan de laminage (à 12° près) et, avec une dispersion plus grande, une direction [001] parallèle à la direction de laminage. Les autres cristaux ont à peu près par moitié le plan (111) ou le plan (112) dans le plan de la tôle. Il est remarquable qu'il y ait absence presque totale de cristaux ayant un plan (100) presque parallèle au plan de la tôle : il n'y a aucun pôle (100) à moins de 50° autour de la direction de laminage et à moins de 30° autour de la direction transverse.

Si l'écrouissage est supérieur à 82 % pour le fer étudié, la proportion de cristaux ayant le plan (110) voisin du plan de la tôle diminue : elle n'est que de 15 % pour un écrouissage de 90 %. Ces cristaux (110) ne présentent plus d'orientation préférentielle nette dans le plan de la tôle. Le pourcentage de cristaux (112) passe lui-même de 20 à 60 % quand l'écrouissage croît de 75 à 90 %.

2° Dans un second stade, les cristaux (110) envahissent la tôle en prenant des dimensions importantes, atteignant quelques centimètres carrés. Les cristaux d'orientation (111) et (112) sont réduits à l'état d'inclusions ou de petits cristaux à la limite des gros grains : ils disparaissent finalement par prolongation du recuit. Ce second stade apparaît d'autant plus tôt que l'*écrouissage* est plus faible et que la durée de *vieillissement* à la température ambiante avant recuit est plus brève.

Ces résultats sont valables pour une grande gamme d'écrouissages : ces diverses orientations ont été observées sur des échantillons écrouis de 15

à 90 % par laminage. D'autre part, la température de recuit qui influe beaucoup sur la cinétique de croissance des cristaux, ne semble pas modifier beaucoup la succession des orientations observées dans l'intervalle 790-900°.

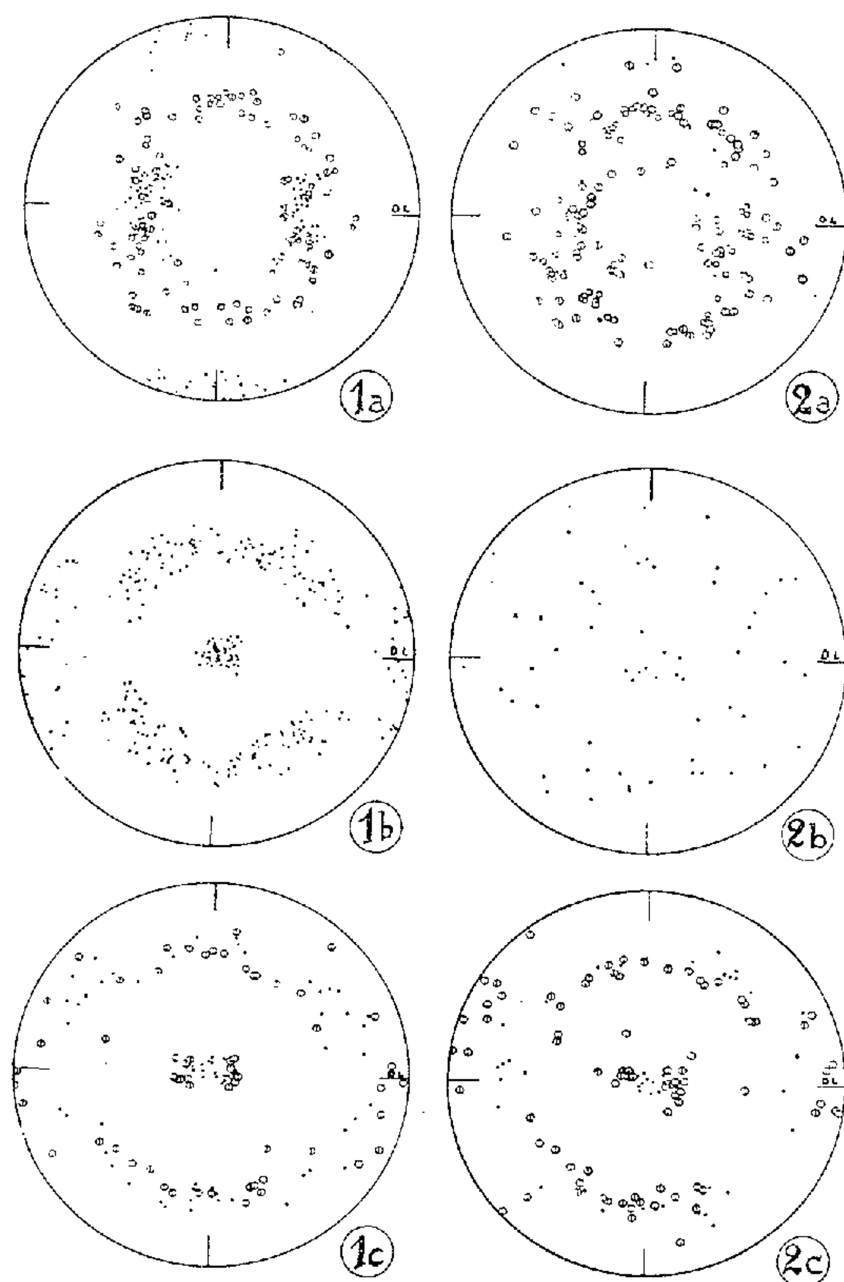


Fig. 1. — Fer laminé de 75 % et recuit 479 h à 862°.
a. Pôles (100). Les cristaux ●, □ et ⊕ ont respectivement les plans (110), (111) et (112) proches du plan de la tôle.
b. Pôles (110) des cristaux ayant ce plan proche de celui de la tôle.
c. Pôles (111) des cristaux ayant le plan (111)● ou (112)⊕ proche de celui de celui de la tôle. proches du plan de la tôle.

Fig. 2. — Fer laminé de 89 % et recuit 90 h à 840°.
a. Pôles (100). Les cristaux ●, □ et ⊕ ont respectivement les plans (110), (111) et (112)
b. Pôles (110) des cristaux ayant ce plan proche de celui de la tôle.
c. Pôles (111) des cristaux ayant le plan (111)● ou (112) ⊕ proche de celui de la tôle.

C'est ce que montre la comparaison des textures obtenues pour deux températures différentes :

TABLEAU I.

Laminage préalable (%).	Durée de recuit (h).	Température de recuit (°C).	Nombre de cristaux examinés.	% de cristaux ayant tel plan réticulaire dans le plan de la tôle. (111).	(112).	(110).
75	479	862	83	19	21	60
75	576	790	82	20	20	60

On admet généralement que la texture de recristallisation primaire du fer doux présente une composante principale (100) avec la direction [011] à ± 15° de la direction de laminage, et plusieurs composantes mineures ayant les plans (112), (111) ou (110) proches du plan de la tôle [4], [5], [6], [7]. Dans la première phase de la croissance exagérée, provoquée comme nous l'avons montré par la disparition d'une impureté au cours du recuit sous hydrogène [8], certains cristaux de ces textures mineures, *favorablement orientés* par rapport à la composante primaire principale, c'est-à-dire ayant une orientation déduite de celle de la matrice par une rotation de 30 ou 40° autour de ⟨110⟩ d'après Beck [9], doivent absorber la composante principale et faire disparaître ainsi tous les grains présentant un plan {100} à moins de 30° du plan de la tôle.

Dans une seconde phase, les cristaux d'énergie superficielle minimum, c'est-à-dire les cristaux {110} pour un métal cubique centré, absorberaient les autres cristaux suivant le mécanisme de « recristallisation tertiaire » proposé récemment par Walter et Dunn pour les ferrosiliciums [10]. Cette seconde phase de la croissance exagérée peut commencer dans certains cas avant que la première ne soit achevée. Par contre, elle peut être retardée par les fossés d'attaque thermique qui produisent un « ancrage » des joints d'autant plus efficace que l'épaisseur de la tôle est plus faible.

(1) R. Guihaumé, M. Sternberg et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 904.
(2) R. Guihaumé, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2418.
(3) Fer Armco de 3,1 mm d'épaisseur dont l'analyse est : C, 0,030 % ; Mn, 0,025 % ; S, 0,016 % ; P, 0,007 % ; Al_{met}, 0,002 ; Al_2O_3, 0,003 % ; N_2, 0,005 % ; Ni, 0,12 % ; Cu, 0,15 %.
(4) R. Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, p. 338, Springer, Berlin, 1927.
(5) G. Kurdjumow et G. Sachs, *Z. physik*, 62, 1930, p. 592.
(6) M. Gensamer et B. Lustman, *Trans. A. I. M. E.*, 125, 1937, p. 501.
(7) G. Pomey et C. Crussard, *Rev. Met.*, 52, 1955, p. 401.
(8) P. Coulomb, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 682.
(9) P. A. Beck, *The Physics of Powder Metallurgy*, Mc Graw Hill, 1951, p. 40.
(10) J. L. Walter et C. G. Dunn, *Fall Meeting Report*, *Journal of Metals*, 10, 1958, p. 573.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.)

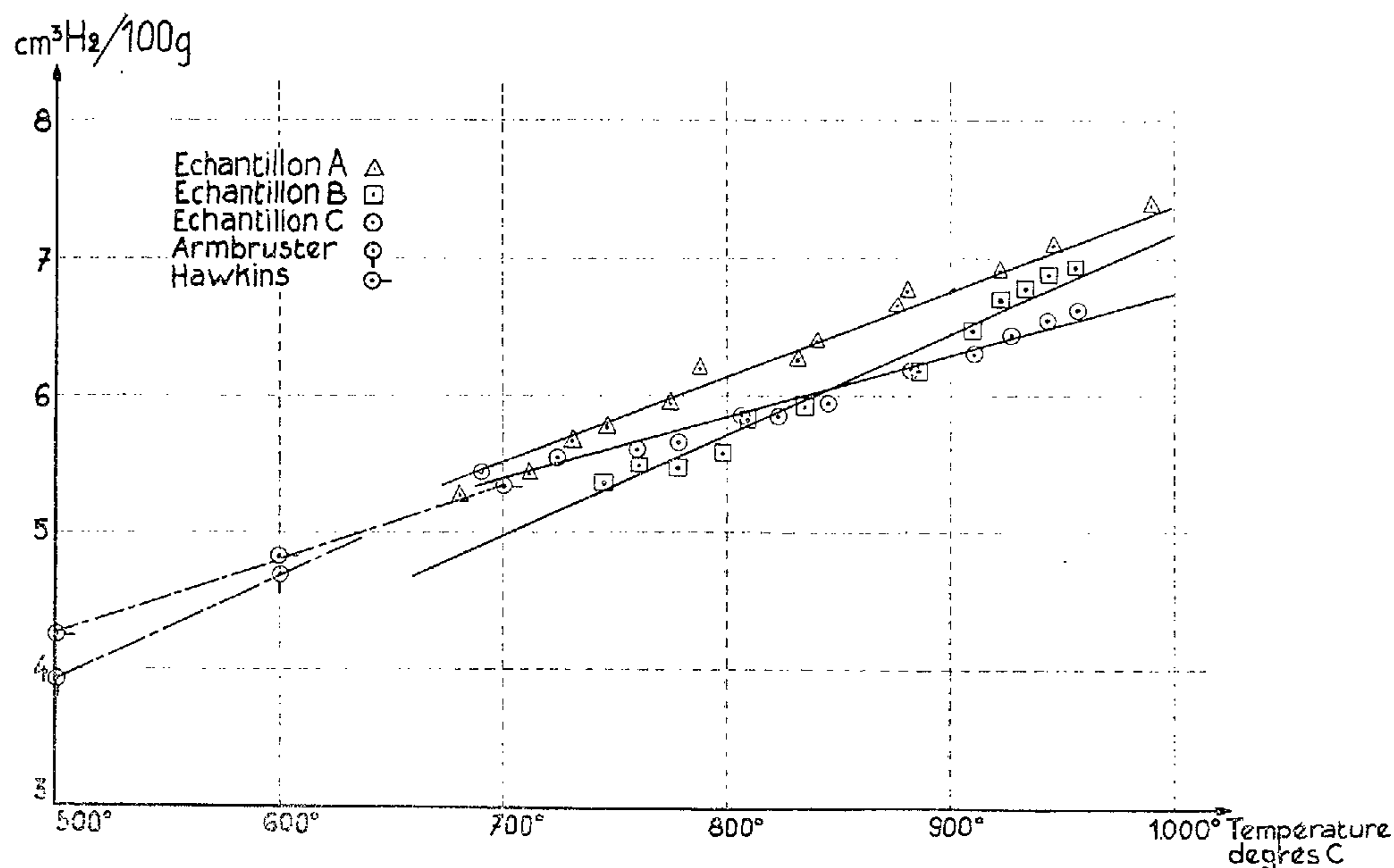
MÉTALLURGIE. — *Solubilité de l'hydrogène dans les aciers inoxydables.* Note (*) de M. **René Blanchard**, transmise par M. Louis Néel.

La solubilité de l'hydrogène dans les aciers inoxydables 18-8 varie de 700 à 1000° C de 5,3 à 7,25 cm³ pour 100 g ; les éléments d'addition (Mo, Nb) provoquent une légère diminution de la solubilité.

La solubilité de l'hydrogène dans les aciers inoxydables du type 18-8 a été étudiée, de 300 à 600° C pour une nuance stabilisée au niobium par

Armbruster ([1]) et jusqu'à 750° C par Hawkins ([2]). Nous avons complété cette étude jusqu'à 1000° C d'une part, et avons, d'autre part, mis en évidence l'influence des éléments alliés stabilisateurs (molybdène, niobium).

L'appareillage utilisé, entièrement en verre, comporte une cellule unique pour le chargement et l'analyse, raccordés à une pompe à vide. Les échantillons utilisés sont des fils de diamètre 0,4 mm, tendus dans cette cellule. Seul le fil est chauffé par effet Joule au cours des opérations de dégazage, chargement en hydrogène et dosage. Ce dernier est effectué en mesurant la variation de pression dans le volume connu de la cellule d'analyse,



au moyen d'une jauge de Mac Leod classique. L'appareillage lui-même n'étant pas chauffé, mais uniquement l'échantillon, il n'y a pas de dégazage notable des parois au cours du dosage, ce qui permet de supprimer l'essai « à blanc » indispensable avec les dispositifs classiques de dégazage à l'état solide ([3]), ([4]) et de travailler sur de très petites quantités d'échantillon. Un cycle complet est effectué en 3 h, le dosage lui-même ne durant que 20 mn environ.

La température de l'échantillon est mesurée par pyrométrie optique. Les corrections de pouvoir émissif sont déterminées par des visées successives à l'intérieur des spires d'un fil boudiné très serré constituant un corps noir et sur ces spires. Avec un fil de platine, nous avons opéré de la même façon à titre de contrôle, et avons retrouvé les résultats donnés dans la littérature.

L'hydrogène utilisé est de l'hydrogène commercial purifié par passage sur amiante palladiée, puis piège à azote liquide, et enfin piège à charbon actif plongeant dans l'azote liquide. Le chargement se fait à la pression atmosphérique.

Trois nuances d'acier inoxydable 18-8 ont été étudiées. Leur composition est portée dans le tableau ci-dessous :

	C.	Cr.	Ni.	Mn.
Échantillon A	0,09	18	9	2
» B	0,02	19,5	10	4,5
» C	0,04	18	9,7	0,4

L'échantillon C correspond au type 347 déjà étudié par Armbruster [1] et Hawkins [2].

Sur le graphique, on a porté en fonction de la température, les volumes d'hydrogène *s* dissous par 100 g.

Les points d'abscisses 700, 800, 900 et 1000° C sont donnés ci-dessous :

	700° C.	800° C.	900° C.	1000° C.
Échantillon A	5,52	6,13	6,76	7,42
» B	4,98	5,70	6,40	7,23
» C	5,40	5,83	6,29	6,78

L'accord avec les résultats antérieurs est bon. Les éléments alliés molybdène et niobium, diminuent légèrement la solubilité dans la zone étudiée, l'action du niobium étant plus sensible aux températures élevées.

Nous avons mis à profit les pentes de log *s* en fonction de 1/T pour déterminer la valeur de la chaleur de solution Q_s exprimée en kilocalories par mole d'hydrogène.

Q_s.	Armbruster.	Hawkins.	
A	–	–	4,8 kcal
B	–	–	6,1 »
C	4,3 kcal	3,37 kcal	3,7 »

On remarquera le bon accord de ces valeurs de chaleur de solution avec celles des auteurs précités.

Les différences des chaleurs de solubilité entre les trois échantillons peuvent s'expliquer, en prenant l'échantillon A comme référence, par le fait que B contient du molybdène qui a une très grande chaleur de solubilité (14 kcal/mole d'hydrogène) et que C contient du carbone qui a un Q_s négatif.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) ARMBRUSTER, *J. Amer. Chem. Soc. U. S. A.*, 65, 1943, p. 1043-1050.

(2) HAWKINS, *U. S. A. E. C. Kapl*, 868, 1953, 28 pages.

(3) NEWELL, *J. Iron Steel Inst.*, 141, 1940, p. 243-262.

(4) BLETON, MICHONSNIKY, COIN et BASTIEN, *Rev. Métal.*, 6, juin 1951, p. 471-485.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

MACROMOLÉCULES. — *Sur un mécanisme ionique dans la polymérisation radiochimique du triméthyl-2.4.4 pentène-1*. Note (*) de Mme **Ève de Gorski** et M. **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

Le polymère fourni par le triméthyl-2.4.4 pentène-1, sous l'action des électrons accélérés a été analysé : la fraction triisobutylène contient deux hydrocarbures également présents dans le produit obtenu par voie chimique en milieu acide. Ceci semble indiquer, pour la polymérisation radiochimique, un mécanisme ionique, confirmé par d'autres faits expérimentaux.

Les effets observés dans la radiolyse des hydrocarbures sont habituellement attribués [1] à des réactions de radicaux libres, qui proviennent de la rupture homopolaire d'une molécule excitée, elle-même formée le plus souvent par recombinaison des ions positifs et des électrons engendrés lors de l'acte primaire. D'autres effets, comme la déshydrogénation radiochimique des alcanes, sont imputés aux réactions « moléculaires » des espèces excitées qui ne mettent pas en jeu des radicaux libres intermédiaires : tout au moins ont-elles lieu dans des conditions de géométrie à l'échelle moléculaire et de durée telles que ceux-ci ne peuvent être interceptés par les agents habituels.

Quant aux réactions ioniques, on ne leur accorde en général d'importance qu'en milieu gazeux, et notamment dans les conditions particulières régnant dans le spectrographe de masse.

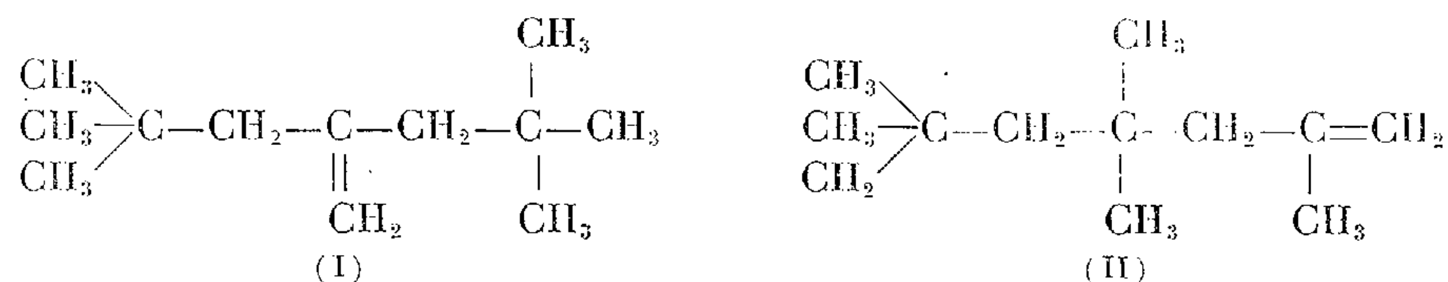
Dans un travail précédent [2], sur la polymérisation radiochimique du triméthyl-2.4.4 pentène-1, nous avions été conduits à écarter l'hypothèse d'une formation radicalaire. Depuis, nous avons pu analyser complètement le polymère obtenu [3]. La fraction triisobutylène ($É_{50}$ 86-100°) a particulièrement retenu notre attention. Par distillation analytique, nous avons pu isoler deux produits purs :

A. $É_{50}$ 88°; n_D^{20} 1,4288;

B. $É_{50}$ 98°,6; n_D^{20} 1,4405

représentant ensemble 67 % du triisobutylène. Une fraction intermédiaire ($É_{50}$ 90-96°, n_D^{20} 1,4386-1,4352) contient du composé (B) mélangé d'autres hydrocarbures du type R CH = C R′R″, dont nous ne disposions pas d'une quantité suffisante pour leur purification.

Les produits (A) et (B) ont été respectivement identifiés à (I) et (II),



dont nous avons pu disposer d'échantillons authentiques, grâce à une étude récente ([4]) du triisobutylène provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool butylique tertiaire ([5]).

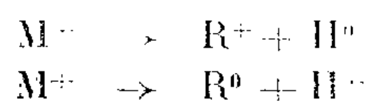
Le mécanisme de la formation de ces hydrocarbures est indiscutablement ionique ([6]) : il consiste en l'addition d'un ion carbonium sur une double liaison éthylénique, suivie de l'élimination d'un ion H^+ pour donner un alcène.

Il en est très certainement de même dans notre cas. On sait que l'ion positif M^+ formé par action du rayonnement sur le monomère M :



$$M \rightarrow M^+ + e$$

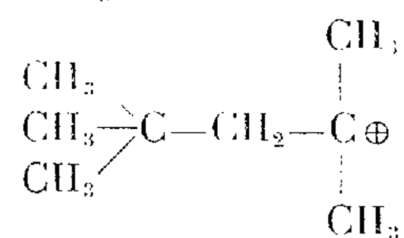
n'est pas un ion carbonium, l'orbite périphérique du carbone portant la charge renfermant sept électrons. Au lieu de supposer immédiate la recombinaison en molécule excitée, on peut sans doute supposer d'autres éventualités :



$$M^+ \rightarrow R^+ + H^0$$
$$M^+ \rightarrow R^0 + H^+$$

R^+ étant un ion carbonium, R^0 et H^0 respectivement un radical et un atome libres. L'ion H^+ est susceptible de se fixer sur le monomère pour donner un ion carbonium, qui donne lieu ensuite à la polymérisation ionique. En principe, l'ion R^+ pourrait faire de même, mais on devrait le retrouver dans le polymère, qui serait alors diénique, et ceci est en désaccord avec l'expérience. Pour la même raison, on doit exclure toute polymérisation radicalaire faisant appel au radical R^0. Ce dernier doit donc se recombiner avec un atome H, formé par neutralisation du proton.

Dans notre cas particulier, la fixation de l'ion H^+ sur le monomère, conduit à l'ion carbonium en C_8



dont la scission aisée en ion *t*-butylcarbonium et isobutène explique tout à la fois la présence de ce dernier dans les gaz de radiolyse en pourcentage élevé (25 %), et la formation des polymères successifs de l'isobutène (triisobutylène, tétraisobutylène, octaisobutylène) que nous avons mise en évidence ([3]).

L'hypothèse d'une réaction ionique repose, on le voit, sur l'incompatibilité entre un mécanisme radicalaire et la simplicité des produits obtenus, sur l'identité de ces derniers avec ceux qu'on obtient par polymérisation en milieu acide, et sur la dépolymérisation du triméthyl-2.4.4 pentène-1.

On doit donc s'attendre à ce que la réaction inverse de cette dernière —

condensation de l'isobutène en diisobutylène — soit également observée dans les mêmes conditions.

De fait, l'irradiation d'une solution saturée d'isobutène dans le triméthyl-2.4.4 pentène refroidi à $-5°$, conduit non seulement à une augmentation du rendement en polymère ($\Delta G = 1$), ce qui est une preuve directe de l'intervention de l'isobutène dans la polymérisation, mais surtout à une formation de diisobutylène ($G = 1,7$).

Ceci est une très bonne confirmation de notre hypothèse. Nous poursuivons nos recherches pour mettre en évidence d'autres mécanismes ioniques dans les réactions radiochimiques des hydrocarbures.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) *Cf.* la Revue de N. Burton, dans *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 3e série, Masson, 1958.

(2) G. de Gaudemaris, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2131.

(3) Communication au 5e Congrès mondial du Pétrole, New-York, 1959 (sous presse).

(4) P. Arnaud, communication privée.

(5) R. Heilmann, G. de Gaudemaris et P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 972.

(6) F. C. Whitmore et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2035; Schmerling et V. N. Ipatieff dans *Advances in Catalysis*, II, Academic Press, New-York, 1950.

(*Laboratoire de Radiochimie, Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique, par la méthode des orbitales moléculaires, de la transamination.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La transamination peut être produite *in vitro* entre la pyridoxamine et l'acide pyruvique ou inversement entre un aminoacide et le pyridoxal. Cette transamination est activée par les ions Cu^{++}, Ni^{++} et Co^{++} à l'intérieur d'un complexe chélaté d'hybridation carrée. L'équilibre a cependant tendance à se rompre en favorisant le transfert du groupe amino de la pyridoxamine sur l'acide pyruvique pour donner un aminoacide.

Le complexe chélaté étudié ici est celui où l'ion métallique est lié à une molécule de chacun des substrats (complexe 1:1:1).

J'ai pris comme complexes initiaux M^{++}-pyridoxal-aminoacide et M^{++}-pyridoxamine-acide pyruvique au moment de leur formation, c'est-à-dire avec les longueurs de liaison qui existent entre les atomes dans les substrats à l'état libre. Les distances intramoléculaires CN et CO sont calculées lorsque ces atomes sont éloignés au maximum dans le complexe considéré.

Afin d'étudier la transamination j'ai calculé les niveaux d'énergie des orbitales occupées par les électrons délocalisés intervenant dans cette réaction.

Le système des électrons π est formé initialement par une paire libre sur le N du groupement amino et deux autres électrons sur la liaison C=O du groupement carboxyl intéressé dans la réaction.

J'ai formé l'équation séculaire en tenant compte du recouvrement entre les atomes, les intégrales coulombiennes étant obtenues à partir des potentiels d'ionisation et des électroaffinités des atomes en présence [1].

Cu^{++} : LONGUEURS DES LIAISONS $Cu^{++}—N = 2,05$ Å ET $Cu^{++}—O = 2,01$ Å. — 1° *Formation du complexe* Cu^{++}*-pyridoxal-acide aminé :*

$$C_1O = 1,36 \text{ Å}, \quad C_1N_{calc} = 3,84 \text{ Å}, \quad NO_{calc} = 2,87 \text{ Å}.$$

L'équation séculaire donne deux racines dont une seule correspondant à une orbitale liante : — 4,0610.

2° *Formation du complexe pyridoxamine-acide pyruvique :*

$$C_1N = 1,39 \text{ Å}, \quad C_1O_{calc} = 3,98 \text{ Å}, \quad NO_{calc} = 2,87 \text{ Å}.$$

Comme précédemment deux racines pour l'équation séculaire dont une correspondant à une orbitale liante : — 4,0589.

Les complexes obtenus à partir de Cu^{++}-pyridoxal-acide aminé et Cu^{++}-pyridoxamine-acide pyruvique ont pour leur système de quatre électrons délocalisés des orbitales occupées de niveaux très voisins. La différence étant seulement de 0,0021 γ. La rupture de l'équilibre est cependant en faveur du complexe Cu^{++}-pyridoxal-acide aminé dont le niveau est plus bas.

L'étude spectrale [2] de la formation de ces complexes montre que leur bande d'absorption se superposent très rapidement correspondant donc à des structures très voisines.

Mécanisme de la transamination. — Le complexe de transition de la réaction de désamination, à partir de Cu^{++}-pyridoxal-acide aminé ou Cu^{++}-pyridoxamine-acide pyruvique, contient deux orbitales très voisines pour les électrons délocalisés sur le cycle Cu^{++}-N-C_1-O. Si les quatre électrons sont sur le niveau inférieur on a le complexe Cu^{++}-pyridoxal-acide aminé. Si ces quatre électrons sont sur le niveau supérieur on a le complexe Cu^{++}-pyridoxamine-acide pyruvique. Mais dans le complexe de transition les deux orbitales liantes peuvent être occupées chacune par deux électrons. Les longueurs des liaisons calculées dans ce complexe, d'après les indices de liaison [1], sont $C_1O = 1,360$ Å et $C_1N = 1,424$ Å.

La longueur de la liaison CO est celle du pyridoxal, alors que C_1N est supérieur à 1,39 Å de la pyridoxamine. La rupture de l'équilibre est donc bien en faveur de la transition pyridoxamine à pyridoxal-acide aminé. La bande d'absorption du complexe de transition a son maximum vers 700 mμ très voisin de celui de la bande d'absorption du complexe Cu^{++}-alanine 1 : 1.

Ni^{++}. $N^{++}—N = 2,09$ Å, $Ni^{++}—O = 2,05$ Å. — *Formation du complexe*

Ni^{++}-*pyroxydal-acide aminé :*

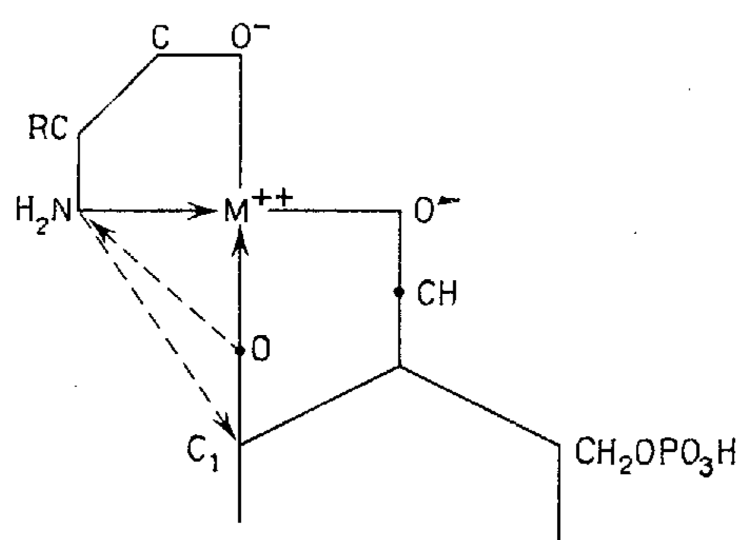
$$C_1O = 1,36 \text{ Å}, \quad C_1N_{calc} = 3,19 \text{ Å}, \quad NO_{calc} = 2,92 \text{ Å}.$$

Une seule orbitale liante correspondant à la racine — 2,5132.

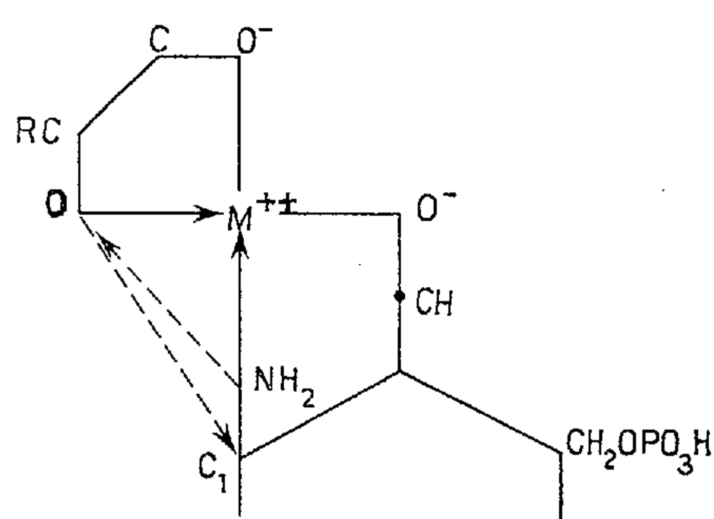
2° *Formation du complexe* Ni^{++}-*pyridoxamine-acide pyruvique :*

$$C_1N = 1,39 \text{ Å}, \quad C_1O_{calc} = 4,04 \text{ Å}, \quad NO_{calc} = 2,92 \text{ Å}.$$

Un niveau occupé correspondant à la racine — 2,4915.



M⁺⁺-pyridoxidal-amino-acide



M⁺⁺pyridoxamine-acide pyruvique

Comme pour Cu^{++} l'orbitale occupée par les électrons délocalisés du complexe Ni^{++}-pyridoxal-acide aminé a un niveau plus bas que celle occupée par les mêmes électrons dans le complexe Ni^{++}-pyridoxamine-acide pyruvique. Cependant avec Ni^{++} comme ion activateur, la différence entre les niveaux d'énergie est dix fois plus grande. Ceci explique la transition plus difficile d'un complexe à un autre. Ceci est en accord avec l'étude spectrale. La formation du complexe Ni^{++}-pyridoxal-alanine donne rapidement une bande d'absorption vers 900 mμ. Alors que dans la formation du complexe Ni^{++}-pyridoxamine-acide pyruvique le maximum de la bande d'absorption est d'abord entre 600 et 700 mμ correspondant au complexe Ni^{++}-pyridoxamine, et ce n'est qu'après plusieurs heures qu'on observe un effet bathochrome correspondant à la formation de liaison entre les deux substrats liés à l'ion central. Le maximum de la bande d'absorption est alors de 900 mμ se superposant à la bande d'absorption du complexe Ni^{++}-pyridoxal-alanine.

Mécanisme de la transamination. — Dans le complexe de transition les niveaux sont beaucoup plus distants que dans le cas de Cu^{++}, ce qui rend plus difficile la promotion de deux électrons sur l'orbitale de niveau supérieur pour que le groupe amino passe du complexe Ni^{++}-pyridoxal-acide aminé à Ni^{++}-pyridoxamine-acide pyruvique. Le calcul des longueurs de liaison à partir des indices de liaison donne $C_1N = 1,39$ Å et $C_1O = 1,415$ Å. La longueur CN est celle de la pyridoxamine. Dans le complexe de transition la

paire d'électrons du groupe amino doit donc occuper l'orbitale de plus haut niveau.

La distance entre les niveaux étant plus grande que dans le cas de Cu^{++} le complexe de transition pour Ni^{++} doit être plus stable. C'est ce qu'indique l'analyse spectrale des précipités obtenus dans les deux cas. Alors que pour Cu^{++} on a le spectre d'absorption du complexe Cu^{++}-alanine pour la presque totalité du précipité, pour Ni^{++} le précipité donne surtout le spectre du complexe de transition ayant une bande maximum vers 900 mμ.

Le calcul des charges donne une charge légèrement supérieure à 2 pour Cu^{++} et pour Ni^{++}. On peut donc penser que le transfert des charges se fait bien par l'intermédiaire de l'ion métallique activateur.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 932, 2134, et 5663.

(2) G. L. Eichhorn et J. W. Dawwes, *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5663.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude des transitions électroniques du groupement carbonyle par la méthode des paires électroniques.* Note de Mlle **Michèle Sender**, présentée par M. Louis de Broglie.

Moffitt a montré que les fonctions d'onde de toutes les configurations de la méthode des orbitales moléculaires, et les fonctions d'onde des structures polaires et non polaires de la méthode des paires électroniques forment des bases équivalentes pour le développement des fonctions d'onde représentant la molécule dans les états fondamental et excités (1). De plus, l'identité des deux développements a été démontrée dans le cas des molécules simples, comme les molécules bicentriques homopolaires (2). Dans l'étude du groupement carbonyle de l'aldéhyde formique, il ne semble pas cependant que l'identité des deux méthodes, soit numériquement complète en raison du caractère hétéropolaire de la liaison. Il est donc intéressant de comparer les résultats numériques donnés par la méthode d'interaction des configurations (3) aux résultats que la méthode des paires électroniques permet d'obtenir dans les mêmes approximations de calcul.

L'étude faite comprend explicitement les quatre électrons π du groupement C=O : les deux électrons $2p_x$ de la double liaison représentés par les orbitales atomiques χ_1 pour le carbone et χ_3 pour l'oxygène et les deux électrons $2p_y$ du doublet de l'oxygène représentés par les fonctions χ_2 et $\bar{\chi}_2$. Les orbitales atomiques sont des fonctions de Slater réelles de charge nucléaire effective $Z_c = 3,25$ et $Z_0 = 4,55$.

Les fonctions d'onde Ψ représentent toutes les structures, polaires et non polaires, singulets et triplets construites à partir des quatre orbitales

atomiques utilisées. Elles comprennent, dans la représentation A_1 du groupe de symétrie C_{2v} de la molécule, quatre singulets et un triplet et dans la représentation A_2 deux singulets et deux triplets. Les fonctions d'onde représentant les états fondamental et excités sont formées d'une combinaison linéaire des fonctions Ψ de même symétrie et multiplicité. L'énergie de ces états est solution de l'équation séculaire $|H-ES|=0$. Les éléments H ont été exprimés en fonction des termes expérimentaux W et des intégrales dont le calcul a été exposé précédemment. Les niveaux énergétiques obtenus permettent de déterminer les deux transitions électroniques N—A et N—V.

Cette étude a été reprise en orthogonalisant préalablement les fonctions atomiques χ, par la méthode symétrique de Löwdin (4). Comme l'orbitale χ_2 est orthogonale aux deux autres orbitales, il a suffi d'orthogonaliser χ_1 et χ_3.

Les valeurs obtenues pour les deux types de transitions ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous suivant la méthode employée. La méthode d'interaction des configurations et celle des paires électroniques — orthogonalisée ou non — donnent des résultats numériques à peu près équivalents. Avec les orbitales atomiques utilisées dans ces calculs, l'énergie du fondamental est de $-163{,}718$ eV dans la méthode d'interaction des configurations et de $-163{,}732$ eV dans chacune des méthodes des paires électroniques. L'analogie numérique des résultats provient sans doute de l'emploi de la théorie du champ self-consistant à la détermination des orbitales moléculaires.

La représentation du spectre de l'aldéhyde formique n'est que qualitativement satisfaisante avec l'expérience. Comme pour les composés purement hydrocarbonés, la transition N — V calculée est trop forte. Une amélioration notable est obtenue pour cette transition par la méthode des atomes dans les molécules de Moffitt, (abaissement de 4 eV environ) mais la transition N-A obtenue alors se trouve altérée (augmentation de 1 eV).

Il a paru intéressant d'appliquer la méthode des paires électroniques au problème des deux électrons π de la double liaison C=O. Les structures polaires et non polaires se réduisent à quatre. Les valeurs obtenues pour la transition N — V sont en accord avec les précédentes.

Méthodes.	N — A		N — V	
	T.	S.	T.	S.
Interaction de configuration	4,54	4,92	5,22	15,0
Paires électroniques	5,0	5,13	5,24	15,44
Paires électroniques orthogonalisées	4,84	5,26	5,24	15,44
Problème à deux électrons			4,96	15,17
Expérience (5)	3,12	3,5	—	8

(1) W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc.*, A, 218, 1953, p. 486.
(2) H. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 270.
(3) M. SENDER et G. BERTHIER, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 384.
(4) P. O. LÖWDIN, *Phil. Mag.* Suppl., 5, 1956, p. 1.
(5) *Voir* J. W. SIDMAN, *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 689.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des chlorures basiques de magnésium en milieu alcoolique.* Note de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Yolande Bianco**, présentée par M. Paul Pascal.

La solubilité du chlorure de magnésium dans les alcools a permis la formation des sels basiques de magnésium suivant une méthode analogue à celle de leur préparation en milieu aqueux [1] : par action de la magnésie sur les solutions de chlorure. Cette solubilité augmente avec le degré d'hydratation du sel dissous.

Les essais ont été conduits, soit à la température d'ébullition des solutions alcooliques, soit à température constante dans un autoclave de 75 à 150°. La durée des essais, généralement de l'ordre de 24 h, a varié de 8 h à quatre jours. Les phases solides ont été examinées aux rayons X et, ainsi que les phases liquides, analysées chimiquement par dosage du chlore et du magnésium.

Les solutions alcooliques ont été préparées, soit en dissolvant du chlorure de magnésium hexahydraté dans les alcools méthylique, éthylique ou isobutylique, ce qui introduit des quantités d'eau à peu près égales en poids au chlorure de magnésium anhydre, soit en neutralisant par l'oxyde MgO des solutions éthyliques de gaz chlorhydrique. Ce dernier procédé a permis d'obtenir des solutions ne contenant environ qu'une molécule d'eau par molécule de chlorure, mais qui avec ou sans addition de magnésie donnent de l'éther par élévation de température; des pressions assez élevées se développent dans l'autoclave (17 atm à 150°), ce qui limite le choix des conditions expérimentales [2].

a. Dans ces *solutions éthyliques peu hydratées* contenant environ de 0,86 à 1,2 mol/l de chlorure et, par suite, de 20 à 30 g d'eau par litre des additions de 5 à 15 g de magnésie aboutissent au bout de 8 h à 150° à la formation du chlorure anhydre $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ type α, qui n'avait été jusqu'ici formé que par déshydratation thermique des sels $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ à 4, 6 et 8 H_2O [3]. En effet, pour cinq préparations les rapports stœchiométriques de Cl_2 et H_2O à Mg égaux respectivement à 0,25 et 0,75 correspondent à la formule du sel anhydre. Le diagramme de rayons X, $Cl_{3,0}\,\alpha$, est plus net que celui donné par le sel obtenu par thermolyse, mais identique. Les distances réticulaires et les intensités correspondantes

m 5,54, fff 2,85, fff 2,79, F 2,48, ff 2,30, fff 2,16, m 1,96, m 1,60, f 1,54, fff 1,42, f 1,35, ff 1,24, fff 1,21

sont les mêmes que celles précédemment données [3b].

Si la teneur en $MgCl_2$ de la solution est plus faible que 0,86, les précipités sont constitués par un mélange de MgO et de $MgCl_2$, 3 Mg $(OH)_2$ α et aux

concentrations très faibles uniquement par l'oxyde. Il semble donc que, dans ces conditions, à 150°, le remplacement progressif des ions Cl^- par les ions OH^-, envisagé par Feitknecht (3a) ne se produise pas et que le sel $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ α soit le seul stable.

b. Dans les *solutions éthyliques de chlorure hexahydraté*, il se forme en 8 h à 150°, par addition de 5 g/l de MgO, l'hydroxyde $Mg(OH)_2$ à la concentration de 0,1 mol/l de chlorure, puis de 0,2 à 0,8 mol/l le sel $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ type α, le plus souvent en mélange avec la variété β, qui prend seule naissance aux concentrations supérieures en sel et par suite en eau, comprises entre 0,9 à 1,4 mol/l. Le composé de spectre $Cl_{3,0}\beta$ a été obtenu précédemment par voie aqueuse à 175° à partir de solution titrant plus de 5,6 mol/l de chlorure.

Au bout de 24 h à 125°, il apparaît en fonction de la concentration, d'abord un mélange de MgO et de $Cl_{3,0}\alpha$, puis, de 0,13 à 0,6 mol/l un mélange d'une phase basique présentant un spectre nouveau *b* et de $Cl_{3,0}\beta$ et enfin $Cl_{3,0}\beta$.

A 100° en 24 h, on trouve successivement un mélange de MgO et *b* puis *b*, ensuite $MgCl_2$, 2 $Mg(OH)_2$, 4 H_2O, qui à partir de 0,7 mol/l se forme seul. Ce sel a été trouvé en milieu aqueux à 125° et au-dessus, les concentrations étant comprises entre 5,3 et 5,6 mol/l.

A 75°, au cours d'essais dont la durée a varié de 9 à 36 h la même suite se retrouve avec une zone de formation plus large pour *b*, s'étendant de 0,3 à 0,6 mol/l. Cette zone s'accroît encore si l'on opère à l'ébullition à 78°, étant alors comprise entre 0,4 et 1,7 mol/l.

Les précipités comportant la phase *b* contiennent presque toujours des traces de MgO; desséchés de 50 à 100°, leurs diagrammes présentent en outre quelques raies variables, qui disparaissent par séchage à poids constant de 125 à 225°. Simultanément le degré d'hydratation se précise, la phase *b* devient anhydre, du type $MgCl_2$, *n* Mg $(OH)_2$, *n* restant variable et compris entre 6 et 8.

Les raies fixes caractéristiques de la phase *b* correspondent aux équidistances et aux intensités suivantes :

FF 8,0, fff 7,11, fff 6,07, ff 4,78, ffff 4,11, FF 3,96, m 2,72, ff 2,67, ff 2,65, f 2,55, ff 2,40, ff 2,37, F 2,23, fff 2,06, fff 1,80, F 1,56, f 1,53, fff 1,32.

La dissolution de l'hexahydrate étant effectuée à l'aide d'*alcool méthylique*, la zone de formation de la phase *b* se déplace vers les concentrations en chlorure plus élevées, comprises entre 1 et 2,4 mol/l à l'ébullition (64°), 2,0 à 3,5 à 100°, 2,9 à 3,2 à 125°, faisant place dans les solutions plus diluées à une phase nouvelle *a* plus basique mélangée à des quantités de magnésie d'autant plus faibles que la teneur en chlorure s'élève. La zone de for-

mation du mélange *a* et MgO s'étend de 0,6 à 0,9 à l'ébullition, de 0,3 à 1,2 de 100 à 150°.

La phase *a* est caractérisée par un diagramme net. Les distances réticulaires et les intensités sont les suivantes :

FF 7,63, ff 3,81, ff 2,70, m 2,65, fff 2,46, fff 2,43, F 2,34, fff 2,09, m 1,97, f 1,75, m 1,65, F 1,62, m 1,54, fff 1,51, ff 1,47, fff 1,45, fff 1,40, ff 1,35, m 1,30, ff 1,26, ff 1,23, fff 1,16, ff 1,14, fff 1,11.

La composition chimique de la phase *a* n'a pas pu être déterminée, les rapports stœchiométriques de Cl_2 et H_2O à Mg sont respectivement de l'ordre de 0,05 et 1,2.

Les phases *a* et *b* sont instables et se transforment en fonction du temps au-dessus de 100° en chlorure $MgCl_2$, 2 $Mg(OH)_2$, 2 et 4 H_2O et en $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ β.

Dans les *solutions isobutyliques* les composés obtenus par voie aqueuse prennent seuls naissance, mais à partir de liqueurs plus diluées (0,1 à 0,2 au lieu de 5 à 6 mol/l).

c. Le sel $MgCl_2$, 9 $Mg(OH)_2$, 5 H_2O n'a été retrouvé qu'en dissolvant l'hexahydrate dans les *alcools hydratés*, par exemple à 100 et 125° en solution méthylique à 50 % contenant 3 mol/l de chlorure au lieu de la teneur plus élevée (4,3 à 5,4) nécessitée par la voie aqueuse.

On peut donc substituer de 75 à 150° partiellement au moins, les alcools à l'eau dans la préparation des chlorures basiques par action de la magnésie sur le chlorure neutre hexahydraté. Les zones de formation des sels $MgCl_2$, 9 $Mg(OH)_2$, 5 H_2O, $MgCl_2$, 2 $Mg(OH)_2$, 2 et 4 H_2O et $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ β se déplacent vers des températures plus basses et des concentrations en chlorure remarquablement plus faibles. C'est dans l'alcool méthylique que les différences avec la voie aqueuse se marquent le plus, la réaction faisant apparaître deux phases très basiques nouvelles, dont la moins basique se forme aussi en solution éthylique. Ces deux phases sont instables au-dessus de 100°. Dans les solutions riches en chlorure et, par suite en eau, le sel $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ se présente sous la variété β habituellement engendrée en milieu aqueux, et, dans les solutions très peu hydratées sous la variété α formée jusqu'ici par thermolyse des chlorures hydratés à 3 $Mg(OH)_2$. Les résultats obtenus en milieu alcoolique établissent alors une liaison entre la voie aqueuse et la voie sèche.

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 513 et 1108; **236**, 1953, p. 1280.

(2) Cette formation d'éther a été observée dans des conditions voisines, *voir* GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, V, p. 983.

(3) *a*. W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1944, p. 1480;
b. TH. DEMEDIUK et W. F. COLE, *J. Aust. Chem.*, **8**, 1955, p. 234;
c. L. WALTER-LÉVY, *Actes du Congrès de l'A. F. A. S.*, juillet 1955, p. 162.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les bromures de molybdène*. Note (*) de
Mlle **Catherine Durand**, MM. **Robert Schaal** et **Pierre Souchay**,
présentée par M. Georges Chaudron,

Précisions sur les conditions optimales de préparation de Mo_3Br_6 et $MoBr_3$. Nouvelle méthode permettant de préparer MoO_2Br_2; détermination de la composition du prétendu $MoBr_4$, qui est en réalité $MoOBr_3$. Préparation du composé soluble $(Mo_3Br_4)(NO_3)_2$, et étude sommaire de son comportement.

Les préparations ont été effectuées dans un tube de silice fondue (1 m de long, 3 cm de diamètre) porté à la température convenable dans un four muni d'un régulateur. L'atmosphère du tube était constituée par un courant d'azote pur barbotant au préalable dans du brome pur et anhydre, à 20°. Le molybdène est introduit dans des nacelles, sous forme de poudre très fine, de pureté supérieure à 99,9 %.

Si la température est élevée (650-700) on obtient facilement $MoBr_2$ ou plutôt Mo_3Br_6 (1), (2), poudre orange facile à isoler, car c'est le seul bromure non volatil.

L'attaque est favorisée par le fort gonflement de la masse (ne remplir les nacelles qu'à moitié), et le rendement est d'autant plus élevé que le brome est dilué davantage dans l'azote (barbotage effectué à 20°, débit : 2 bulles/s; durée de l'opération : 5-6 h pour 20 g de molybdène).

Dans ces conditions, 25-30 % du Mo se transforment en $MoBr_3$ qui se rassemble dans les parties froides du tube (veiller à ce qu'il n'obture pas le tube à dégagement).

$MoBr_2$ est remarquablement stable à l'air, à froid; en fin d'opération, il faut laisser refroidir le tube au-dessous de 100°, avant de l'ouvrir.

— A 450°, on obtient uniquement $MoBr_3$ (2) (3), masse feutrée vert noir formée de très fines aiguilles, ne s'oxydant que lentement à l'air, et qu'on purifie par lavage à chaud avec BrH environ 3 N.

Nous avons constaté à plusieurs reprises la formation, dans la partie froide, de longues aiguilles noires brillantes, se déposant en même temps que $MoBr_3$, mais un peu moins loin de la partie chaude, et moins adhérentes aux parois, si bien qu'on peut les séparer facilement, à condition de les manipuler sous CO_2 sec, car elles se liquéfient rapidement à l'air.

Blomstrand (2) avait obtenu de petites quantités de cette substance, qu'il supposait être $MoBr_4$; l'analyse (3) a montré un rapport $Br/Mo = 3$, et un titrage à MnO_4K montre que Mo est à la valence 5, ce qui en fait un oxytribromure $MoOBr_3$. Si l'appareil a été très soigneusement purgé d'air, il ne s'en forme pratiquement pas. Le meilleur rendement est obtenu entre 280 et 300°, en utilisant comme azote le gaz *ordinaire* commercial.

— Si l'on se place dans des conditions propices à la formation du composé précédent, mais à une température supérieure à 350°, on obtient des écailles cuivrées qui se dissolvent dans l'eau en donnant une solution incolore ou légèrement bleutée. Elles ne sont pas oxydables au MnO_4K (Mo^{VI}) et le rapport Br/Mo = 2, ce qui indique l'oxybromure MoO_2Br_2.

(On peut même le préparer en remplaçant l'azote par de l'air soigneusement desséché, ou Mo par $MoBr_3$.) Ce procédé de préparation permet d'obtenir MoO_2Br_2 à coup sûr, et est bien plus simple que ceux connus jusqu'alors (2), (4).

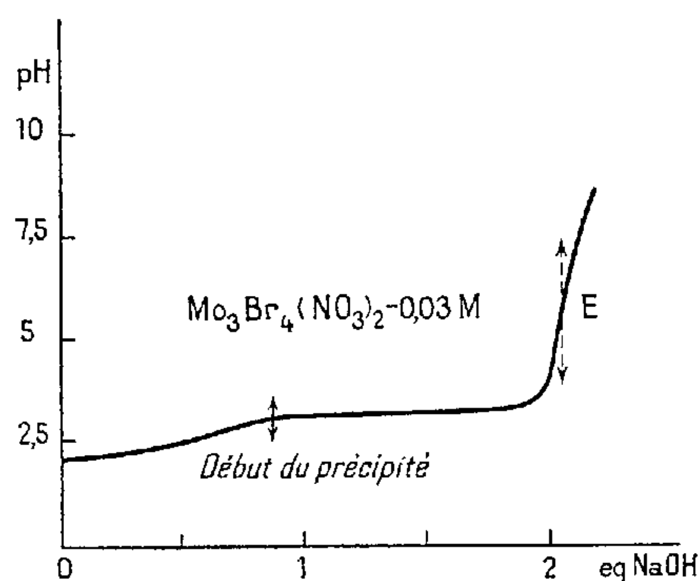


Fig. 1.

On a de nombreuses raisons d'admettre par analogie avec le chlorure (7) que Mo_3Br_6 est le bromure du cation $Mo_3Br_4^{++}$, où Br est entièrement dissimulé, et dont la plupart des sels sont insolubles. Afin de disposer d'un sel soluble pour étudier les propriétés de l'ion, nous avons été amenés à préparer le nitrate, déjà entrevu par Atterberg (5). Nous l'avons obtenu par double décomposition avec NO_3Ag, le meilleur solvant étant l'alcool.

Faire bouillir au reflux 26 g de Mo_3Br_6 et 11,6 g de NO_3Ag dans 500 g d'alcool pur pendant 4 h. Filtrer puis refaire bouillir 1 h avec 4 g de Mo_3Br_6. Filtrer et s'assurer que la double décomposition est complète (une petite quantité de la solution versée dans NaOH diluée doit donner une coloration jaune; si l'on obtient une coloration brune, c'est qu'il reste du NO_3Ag n'ayant pas réagi).

Concentrer ensuite au bain-marie, en évitant le chauffage à sec des bords de la capsule, car le produit solide déflagre facilement. Lorsque le volume est réduit à 50 ml, on verse dans 500 ml d'éther violemment agité : il y a séparation en deux couches. La partie inférieure huileuse et colorée, est séparée et évaporée à sec dans un courant d'air. On reprend par une petite quantité de NO_3H fumant et chauffe vers 80° : le produit précipite, on filtre et essore soigneusement et sèche dans un dessiccateur à potasse, mais sans faire le vide. Il répond à la composition $Mo_3Br_4(NO_3)_2$ [l'azote a été dosé suivant la méthode donnée par Cotte et Kahane (6)].

Nous avons titré ce sel par NaOH : la solution alcoolique concentrée a été diluée par de l'eau; nous obtenions ainsi une solution 0,03 en Mo et 10 % en alcool, que nous avons titrée par NaOH N/10. Jusqu'à 1 équiv de base, la solution reste claire, puis se trouble et précipite nettement au-delà; pour 2 équiv., il y a une forte variation de pH [formation de $Mo_3Br_4(OH)_2$] (*fig.* 1).

L'absence de précipité au début confirme l'existence d'un sel basique soluble, dont le spectre d'absorption semble voisin de celui du sel de départ (*fig.* 2).

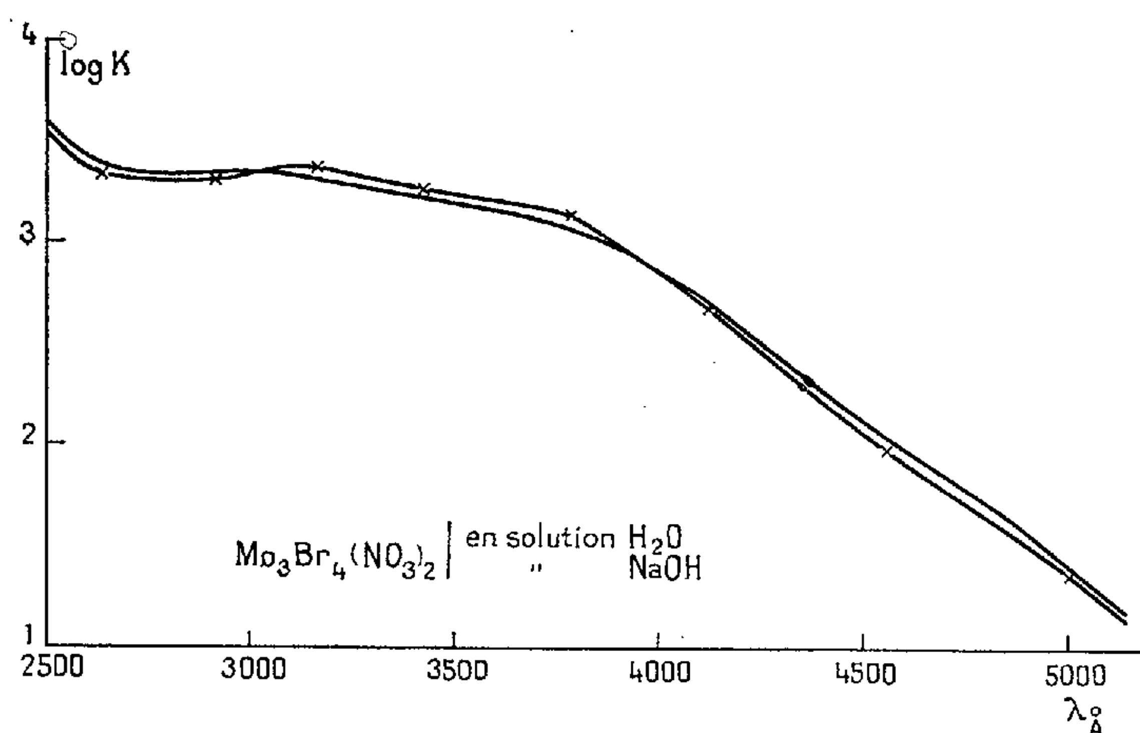


Fig. 2.

L'hydroxyde est amphotère, car $MoBr_2$ mis en suspension dans NaOH se dissout avec coloration jaune; si la solution est trop alcaline, il apparaît rapidement un précipité de $Mo(OH)_3$ avec dégagement de H_2.

(*) Séance du 2 février 1959.

(1) LINDNER et HELWIG, *Z. anorg. chem.*, 142, 1925, p. 181.

(2) BLOMSTRAND, *J. prakt. chim.*, 82, 1861, p. 434.

(3) ROSENHEIM et ABEL-LÉVY, *Z. anorg. chem.*, 197, 1931, p. 200.

(4) SMITH et OBERHOLTZER, *Z. anorg. chem.*, 4, 1893, p. 240.

(5) ATTERBERG, *Diss. Upsala*, 1872.

(6) COTTE et KAHANE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 13, 1946, p. 542.

(7) LINDNER, *Z. anorg. chem.*, 130, 1923, p. 209; ROSENHEIM et KOHN, *Z. anorg. chem.*, 66, 1910, p. 1; BROSSET, *Arkiv. Kemi.*, 22 A, 1946, n° 1.

(8) *Analyse de ces substances.* — Si la prise d'essai est soluble, on la dissout dans une solution diluée de NO_3H et oxyde avec précaution par MnO_4K (pour ne pas libérer Br_2). Si elle est insoluble, on la met à bouillir avec NaOH N et un peu de H_2O_2, puis réacidifie par NO_3H.

Dans les deux cas, ajouter ensuite un petit cristal de SO_3Na_2 pour retransformer en bromure le brome qui aurait pu s'oxyder. Doser Br par NO_3Ag et Mo à l'oxyquinoléine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de la funtumidine*. Note (*) de
MM. **Maurice-Marie Janot, Khuong Huu Qui** et **Robert Goutarel**,
présentée par M. Marcel Delépine.

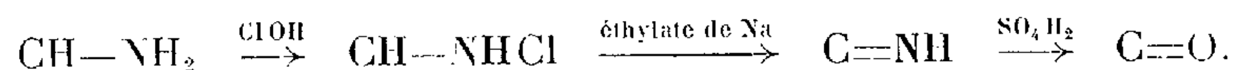
La funtumidine, alcaloïde du *Funtumia latifolia* Stapf (Apocynacées) est le 20α-hydroxy 3α-amino (5α)-pregnane. Cette structure est confirmée par la synthèse de la funtumine, de la funtumidine et de l'isofuntumidine.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons relaté l'isolement de deux alcaloïdes cristallisés retirés des feuilles du *Funtumia latifolia* Stapf : la funtumine et la funtumidine.

Nous avons attribué à la funtumine la formule du 3α-amino 20-oxo (5α)-pregnane. La funtumidine, F 182°, $[\alpha]_D + 10°$ ($CHCl_3$, $c = 1,5$) répond à la formule brute $C_{21}H_{37}ON$ et conduit à la funtumine par oxydation chromique, ce qui démontre qu'il s'agit d'un 3α-amino 20-hydroxy (5α)-pregnane. Il restait à déterminer la configuration absolue du carbone 20 porteur de la fonction alcool secondaire dans la funtumidine. La réduction de la funtumine par le borohydrure de potassium ou par hydrogénation catalytique en solution acétique en présence de platine réduit, conduit à un isomère de la funtumidine : l'*isofuntumidine* F 170°, $[\alpha]_D - 6°,2$ ($CHCl_3$, $c = 2,7$), $C_{21}H_{37}ON$, calculé %, C 78,94; H 11,67; N 4,38; trouvé %, C 78,88; H 11,57; N 4,47. D'après les résultats connus obtenus à partir de stéroïdes portant un groupe C=O en position 20, les méthodes de réduction utilisées orientent le groupe OH en β ([2]). L'isofuntumidine est donc le 3α-amino 20β-hydroxy (5α)-pregnane et la funtumidine serait le 3α-amino 20α-hydroxy (5α)-pregnane.

Effectivement, la réduction de la funtumine par le sodium dans l'éthanol conduit à la funtumidine F 182°, $[\alpha]_D + 10°$, $C_{21}H_{37}ON$, calculé %, C 78,94; H 11,67; N 4,38; trouvé %, C 78,99; H 11,69; N 4,40. Le spectre infrarouge du dérivé obtenu est parfaitement superposable à celui de la funtumidine naturelle. On sait que la réduction par le sodium dans l'éthanol oriente, à partir des stéroïdes porteurs d'un groupe C=O en 20, la fonction hydroxyle en α ([3]).

Une confirmation de ces structures est donnée par la désamination de l'isofuntumidine et de la funtumidine. Cette désamination a été effectuée par la suite des réactions

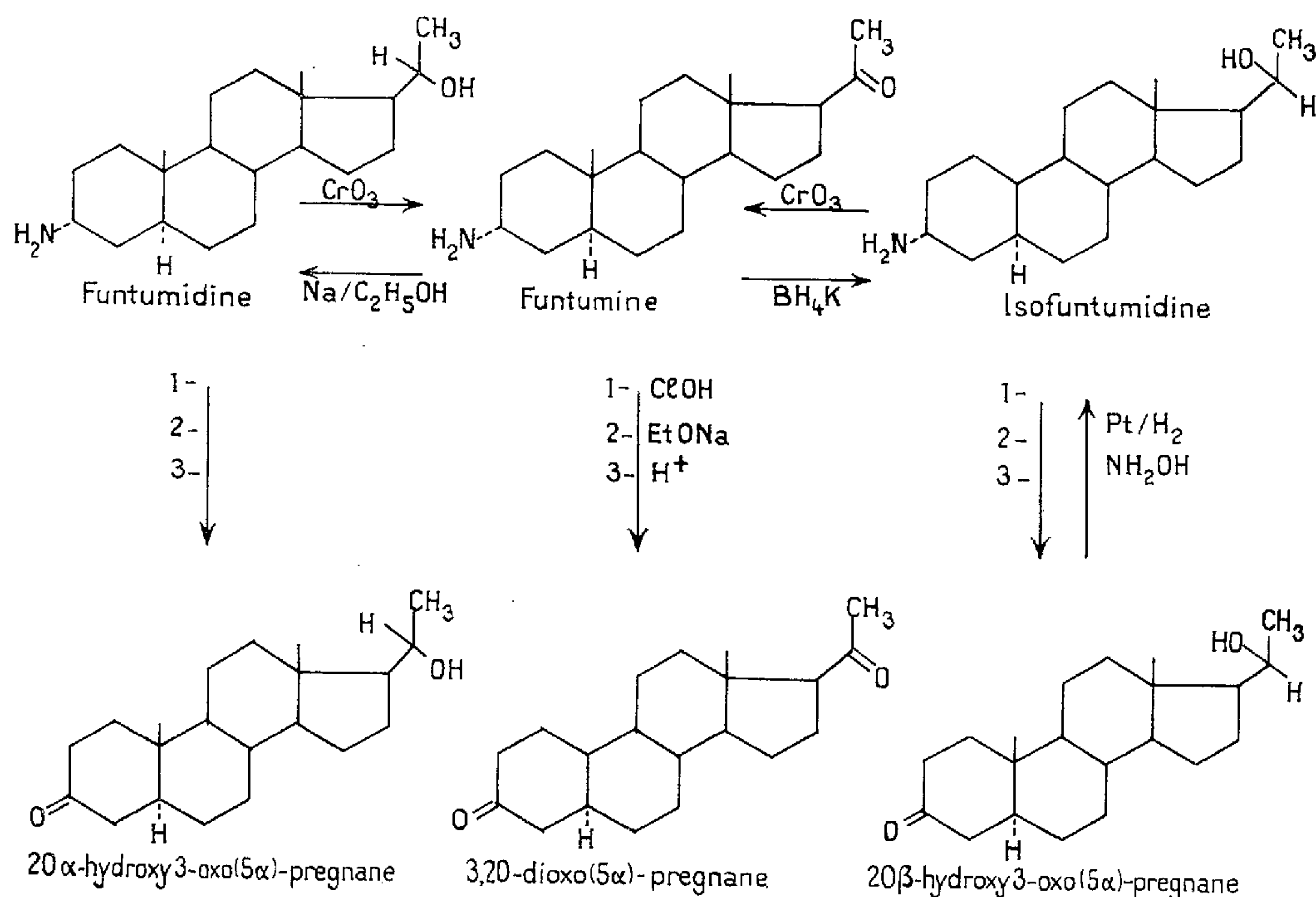


$$CH-NH_2 \xrightarrow{ClOH} CH-NHCl \xrightarrow{\text{éthylate de Na}} C=NH \xrightarrow{SO_4H_2} C=O.$$

L'obtention de la chloramine peut-être aussi réalisée par la méthode de Ruschig ([4]) avec la N-chlorosuccinimide.

Dans ces conditions, l'isofuntumidine a conduit au 20β-hydroxy 3-oxo (5α)-pregnane F 185°, $[\alpha]_D + 20°$ ($CHCl_3$, $c = 1,2$); $C_{21}H_{34}O_2$, calculé %,

C 79,19; H 10,76; trouvé %, C 79,11; H 10,63. Le spectre infrarouge de ce dérivé (en solution dans le sulfure de carbone) est parfaitement superposable à celui du produit de référence ([5]). De même la funtumidine conduit au 20α-hydroxy 3-oxo (5α)-pregnane, F 179°, $[\alpha]_D + 36°,6$ ($CHCl_3$, $c = 0,8$), $C_{21}H_{34}O_2$, calculé %, C 79,19; H 10,76; trouvé %, C 79,09; H 10,82. Le spectre infrarouge de ce dérivé (en solution dans le sulfure de carbone) est parfaitement identique à celui du produit de référence ([5]).



Les points de fusion de ces dérivés sont différents de ceux indiqués par Marker en 1937 ([6]). Par contre, le point de fusion trouvé pour le 20 β-hydroxy 3-oxo (5α)-pregnane ainsi que celui de son dérivé acétylé sont identiques à ceux donnés par Rubin et Wishinsky ([7]).

	Marker.	Rubin et Wishinsky.	Présente Note.
20 α-hydroxy 3-oxo (5α)-pregnane.....	F 128°	–	F 179°, $[\alpha]_D + 36°,6$
20 α-acétoxy 3-oxo (5α)-pregnane....	F 117	–	F 155, $[\alpha]_D + 24$
20 β-hydroxy 3-oxo (5α)-pregnane.....	F 195	F 187°, $[\alpha]_D + 18°,5$	F 185, $[\alpha]_D + 20$
20 β-acétoxy 3-oxo (5α)-pregnane.....	F 156	F 148, $[\alpha]_D + 56,6$	F 148, $[\alpha]_D + 57$

Les constantes données par Marker nous paraissent devoir être rectifiées. Nos produits ont été purifiés par chromatographie de leurs dérivés acétylés : 20α-acétoxy 3-oxo (5α)-pregnane, $C_{23}H_{36}O_3$, calculé %, C 76,62; H 10,07; trouvé %, C 76,54; H 10,05. La funtumine et l'isofuntumidine constituent

ainsi d'excellentes matières premières pour la synthèse univoque des 20-hydroxy 3-oxo (5α)-pregnane.

Enfin la synthèse de l'isofuntumidine a été réalisée à partir du 20β-hydroxy 3-oxo (5α)-pregnane identique à celui décrit par Rubin et Wishinsky. L'oxime de cette cétone conduit par hydrogénation catalytique en présence de platine réduit et en solution acétique, à l'isofuntumidine identique à celle préparée par réduction de la funtumine (F 170°, $[\alpha]_D - 6°,2$ et identités des spectres infrarouges). Shoppee [8] a récemment démontré que la réduction catalytique des 3-oximes dans la série du (5α)-pregnane conduit d'une manière préférentielle à une fonction amine primaire orientée en α. La funtumine a été obtenue par oxydation chromique de l'isofuntumidine et la funtumidine par réduction de la funtumine par le sodium dans l'éthanol. Ces résultats confirment donc la configuration 3α de la fonction amine primaire de ces trois alcaloïdes.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) M.-M. Janot, Khuong Huu Qui et R. Goutarel, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3076.

(2) E. P. Oliveto, C. Gerold et E. B. Herschberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 6111; W. Klyne, *The chemistry of steroids*, Methuen et Cie, Londres 1957, p. 145.

(3) R. E. Marker et E. Rohrmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 518.

(4) H. Ruschig, W. Fritsch, J. Smidt-Thomé et W. Haede, *Chem. Ber.*, **88**, 1955, p. 883.

(5) E. N. Jones et coll., *Infrared absorption spectra of steroids*, Vol. I et II, Interscience Publishers, 1953 et 1958.

(6) R. E. Marker, O. Kamm, E. L. Wittle, T. S. Oakwood, E. J. Lawson et J. P. Laucius, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1937, p. 2291.

(7) M. Rubin, H. Wishinsky et F. Bompard, *J. Amer Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 2338.

(8) C. W. Shoppee, D. E. Evans, H. C. Richards et G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1649.

(Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la bromuration des cétals cycliques.* Note de Mlle **Andrée Marquet**, M. **Henri B. Kagan**, Mlle **Maya Dvolaitzky**, Mmes **Lonka Mamlok**, **Christianne Weidmann** et M. **Jean Jacques**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les dioxolanes peuvent être bromés par le perbromure de pyridinium en solution dans le tétrahydrofuranne : les corps obtenus fournissent par hydrolyse les cétones α-bromées. Cette suite de réactions a été appliquée, entre autres, à divers stéroïdes : elle permet, en particulier, d'obtenir des dérivés du 21-bromo prégnane.

Alors que l'halogénation des acétals en présence de bases est une réaction classique qui permet d'accéder aux acétals halogénés (1), (2), l'halogénation des cétals cycliques paraît ne pas avoir été étudiée.

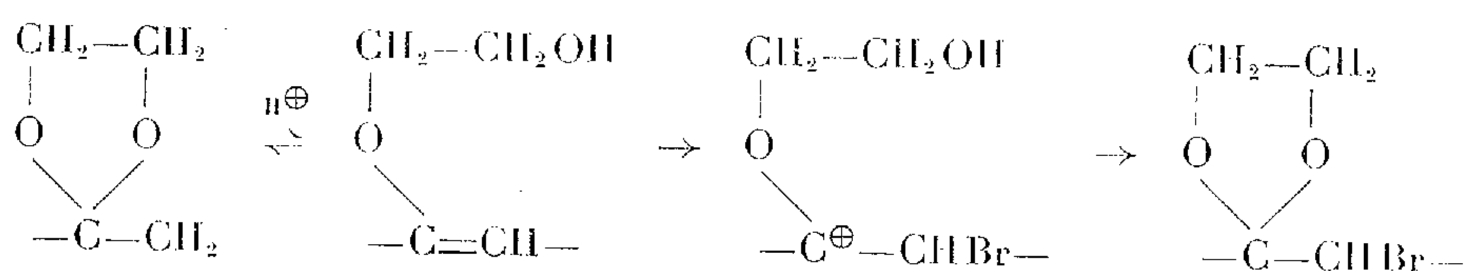
En présence de bases (carbonate de sodium, pyridine) le brome ne réagit pas sur les dioxolanes. Mais nous avons constaté que, dans d'autres conditions,

cette réaction de bromuration est possible et peut présenter certaines particularités qui la rendent pleine d'intérêt : c'est ainsi que le bromhydrate de perbromure de pyridinium (C_5H_5N, HBr, Br_2) en solution dans le tétrahydrofuranne réagit avec une très grande rapidité sur les cétals cycliques pour donner avec de bons rendements les dioxolanes α-bromés correspondants.

La vitesse de la réaction est telle qu'il est même possible, dans certains cas, de bromer sélectivement des composés comportant dans leur molécule des carbonyles libres ou des doubles liaisons éthyléniques.

Les dioxolanes bromés ainsi obtenus fournissent, par hydrolyse en milieu acide, les cétones bromées correspondantes. Mais cette réaction de désacétalisation est notablement plus difficile que pour les dioxolanes non halogénés correspondants. C'est d'ailleurs, pensons-nous, ces deux circonstances (rapidité de la réaction de bromuration, stabilité du produit final en milieu faiblement acide) qui rendent possible la réaction que nous décrivons, puisqu'elles diminuent l'importance des réactions secondaires qui conduisent à des cétones bromées (par suite de la désacétalisation des dioxolanes, déjà bromés ou non, en présence de l'acide bromhydrique formé dans le milieu réactionnel).

Nous pensons que le mécanisme de la réaction peut être schématisé de la façon suivante :



La facilité d'énolisation du cétal de départ (formation transitoire d'un hémiacétal) nous paraît être la condition de cette halogénation (possible seulement en milieu acide) : en effet nous avons pu constater que les cétals bromés (très stables) ne peuvent plus, dans les mêmes conditions, fixer un second atome de brome.

Nous ne décrirons, dans cette Note préliminaire, que quelques-uns des exemples sur lesquels nous avons pu vérifier la généralité de cette réaction.

1° Le dioxolane de l'acétophénone fournit avec un rendement de 76 % le dioxolane bromé (F 59-61°) qui a été synthétisé par ailleurs par cétalisation du bromure de phénacyle ([3]).

2° La bromuration du 17-éthylène-dioxy (5α) androstane fournit le 16α-bromo 17-éthylène-dioxy (5α) androstane, qui, hydrolysé par l'acide sulfurique en milieu hydroacétique, permet d'obtenir le 16α-bromo 17-oxo (5α) androstane déjà connu ([4]), dont nous retrouvons les constantes : F 195-198°, $[\alpha]_D + 52$.

3° De la même façon le 3-éthylène-dioxy (5α) androstane donne le 2α-bromo 3-éthylène-dioxy (5α) androstane, qui, par hydrolyse, permet

d'obtenir le 2α-bromo 3-oxo (5α) androstane, également décrit ([5]) : F 212-214°, $[\alpha]_D + 30°$.

4° Le 3β-acétoxy 20-éthylène-dioxy prégna-5-ène ([6]) est bromé sélectivement en 21 avec un rendement d'environ 50 %. La preuve en est donnée par l'obtention de la cétone bromée, puis après réaction de cette dernière avec l'acétate de sodium, par sa transformation en 3β-21-diacétoxy 20-oxo prégna-5-ène déjà préparé par une autre méthode ([7]). Il convient de remarquer que la bromuration du 3β-acétoxy 20-oxo prégna-5-ène (contrairement à son dioxolane) par le brome dans l'acide acétique a lieu en 17, avec, d'autre part, fixation de l'halogène sur la double liaison 5-6 ([8]).

Pratiquement, pour effectuer la bromuration des dioxolanes, puis la désacétalisation des dioxolanes bromés obtenus, nous préconisons les conditions expérimentales suivantes :

On dissout 1 g de dioxolane dans 10 ml de tétrahydrofuranne anhydre. On ajoute la quantité moléculaire (plus 5 % d'excès) de perbromure de pyridinium. La précipitation de bromhydrate de pyridine et la décoloration de la solution sont complètes après 2 à 10 mn, selon les cas.

On verse le mélange dans une solution aqueuse de CO_3HNa à 5 % et essore le produit cristallisé. Dans certain cas le produit brut est traité par le réactif P. de Girard ([9]). On porte au reflux pendant 1 h, le produit brut avec un poids égal de réactif P, 25 ml de méthanol et 2,5 ml d'acide acétique par gramme de produit brut. On verse ensuite le mélange dans une solution aqueuse à 5 % de CO_3HNa. Par extraction à l'éther on isole le dioxolane bromé dans un état de pureté satisfaisante.

2° 100 mg de dioxolane bromé, 4 ml d'acide acétique, 1 ml d'eau et 0,1 ml d'acide sulfurique pur sont chauffés au reflux pendant 15 mn. Après refroidissement et addition d'eau on isole un produit brut qui est recristallisé dans les solvants appropriés.

Nous avons préparé, entre autres, les nouveaux composés suivants ([10]) :

3β-hydroxy 17-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{21}H_{34}O_3$); F 151-154°, $[\alpha]_D - 18°$;

3β-acétoxy 17-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{23}H_{36}O_4$) : F 150,5-151°, $[\alpha]_D - 25°$;

17-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{21}H_{34}O_2$) : F 145-146°, $[\alpha]_D - 23°$;

3-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{21}H_{34}O_2$) : F 116-117°, $[\alpha]_D 0$;

3β-hydroxy 16α-bromo 17-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{21}H_{33}O_3Br$) : F 196,5-197°, $[\alpha]_D - 40°$;

3β-acétoxy 16α-bromo 17-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{23}H_{35}O_4Br$) : F 169,5-170°, $[\alpha]_D - 42°$;

16α-bromo 17-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{21}H_{33}O_2Br$) : F 146-148°, $[\alpha]_D - 48°$;

2α-bromo 3-éthylène-dioxy (5α) *androstane* ($C_{21}H_{33}O_2Br$) : F 158-160°, $[\alpha]_D + 8°$;

3β-acétoxy 20-éthylène-dioxy 21-bromo prégna-5-ène ($C_{25}H_{37}O_4Br$) : F 170-172°, $[\alpha]_D - 35°$;

3β-*acétoxy 20-oxo 21-bromo prégna-5-ène* ($C_{23}H_{33}O_3Br$) : F 143-144,5°, $[\alpha]_D + 35°$.

(1) W. H. Hartung et H. Adkins, *J. Amer Chem. Soc.*, **49**, 1927, p. 2517.
(2) S. M. Mc Elvain et P. M. Walters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 1963.
(3) M. Kühn, *J. prakt. Chem.*, **156**, 1940, p. 103.
(4) C. W. Shoppee, R. H. Jenkins et G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3048.
(5) C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **12**, 1947, p. 823.
(6) M. Gut, *J. Org. Chem.*, **21**, 1956, p. 1328.
(7) T. Reichstein et C. Montigel, *Helv. Chim. Acta.*, **22**, 1939, p. 1213.
(8) Pl. A. Plattner, H. Heusser et S. F. Boyce, *Helv. Chim. Acta.*, **31**, 1948, p. 603.
(9) Les dioxolanes bromés sont stables dans les conditions requises pour séparer les fractions cétoniques, bromées ou non, qui peuvent les souiller.
(10) Les points de fusion ont été déterminés au bloc Maquenne ; les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans le dioxane, à la température ordinaire, à la concentration de 1 %.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones,*
Collège de France, Paris 5e.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Pouvoir diffusant total des réseaux perturbés et dissymétrie des réflexions. Cas des défauts isolés.* Note (*) de M. **Max Tournarie**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude du pouvoir diffusant total (élastique et inélastique) d'un réseau perturbé par déplacement met en évidence une diffusion dissymétrique autour de chaque nœud augmentant avec l'ordre de réflexion, un fond continu général, une diffusion centrale ne résultant pas du défaut lui-même.

Densité quelconque. — Soit $\rho_0(\mathbf{x})$ la densité diffusante avant perturbation (densité électronique pour les rayons X, potentiel électrique pour les électrons, amplitude de diffusion pour les neutrons). Après déformation, elle devient $\rho_1(\mathbf{x}) = \rho_0(\mathbf{x} + \mathbf{h}_0(\mathbf{x}))$. On suppose ainsi : 1° que la déformation ne crée pas de variation de densité diffusante autrement que par déplacement des atomes; 2° que $\mathbf{h}_0$ dérive d'un potentiel afin d'être une fonction uniforme de $\mathbf{x}$ (pas de création de dislocations).

Nous définissons, en cas de milieu infini, une densité

$$\rho(\mathbf{x} + \mathbf{h}(\mathbf{x})) = \rho_0(\mathbf{x} + \mathbf{h}_0(\mathbf{x}))$$

telle que $\mathbf{h}(\mathbf{X})$ ne soit pas divergent lorsque x tend vers l'infini, c'est-à-dire que nous nous référons à un réseau déformé moyen). On suppose enfin $\rho(\mathbf{x})$ développable en chaque point en série de Taylor dans un domaine de rayon égal à h.

On peut écrire alors

$$(1) \qquad \rho_1(\mathbf{x}) = \left[1 + \sum_i h_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j h_i h_j \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k h_i h_j h_k \frac{\partial^3}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} + \ldots \right] \rho(\mathbf{x}).$$

On sait qu'on obtient le pouvoir diffusant total à partir du carré du module de la transformée de Fourier du réseau gelé. Par transformation de (1), les majuscules désignant les distributions transformées des minuscules, X_i la variable réciproque de x_i, etc., $\oplus$ le produit de composition dans l'espace, il vient

$$P_1(\mathbf{X}) = P + 2\pi j \sum_i H_i \oplus X_i P - 2\pi^2 \sum_{j} \sum_{i} H_i \oplus H_j \oplus X_i X_j P - \frac{4}{3}\pi^3 j \sum_i \sum_j \sum_k H_i \oplus H_j \oplus H_k \oplus X_i X_j X_k P + \ldots \tag{2}$$

Cas d'un réseau cristallin. — Dans ce cas, la densité non perturbée est triplement périodique et sa transformée est un réseau triplement périodique de mesures de Dirac,

$$P(X) = \sum_n F_n \delta(\mathbf{X} - \mathbf{X}_n). \tag{3}$$

Après un calcul intermédiaire dans lequel il est pratique d'utiliser un système de référence particulier pour chaque nœud du réseau réciproque, on obtient le résultat suivant qui est indépendant du référentiel utilisé

$$P_1(\mathbf{X}) = \sum_n F_n \delta(\mathbf{X} - \mathbf{X}_n) \oplus \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} [2\pi j \mathbf{X}_n . \mathbf{H}]^{\oplus k} \tag{4}$$

$\oplus k$ désignant la $k^{\text{ième}}$ puissance de composition.

Défaut centrosymétrique. — Nous appelons ainsi un défaut dont le champ dérive d'un potentiel centrosymétrique (lacune, interstitiel dans un milieu élastique par exemple, plaquette, vacuole de forme convenable, etc.).

$\mathbf{H}$ est alors imaginaire pur et ses composantes sont antisymétriques.

Si la périodicité du réseau ne module pas le potentiel de déformation la partie où $\mathbf{H}(\mathbf{X})$ a des valeurs notables est concentrée autour de l'origine des $\mathbf{X}$. Par conséquent, autour de chaque nœud, on observe la contribution de ce nœud superposée à un fond continu à variation lente, fond résultant de la contribution des nœuds éloignés.

En négligeant ce dernier, on peut calculer le pouvoir diffusant total pour un cristallite de facteur de forme $D(\mathbf{X})$. Soit $H(\mathbf{X})$ la composante de $j\mathbf{H}(\mathbf{X})$ dans la direction X_n, on a pour l'amplitude diffusée autour d'un nœud, ce dernier étant pris comme origine

$$F_n D \oplus \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} [2\pi X_n H]^{\oplus k}. \tag{5}$$

On peut décomposer D en deux fonctions symétrique et antisymétrique D_+ et jD_-. Dans le cas d'un facteur réel, $D_- = 0$: défaut et cristallite centrosymétriques et concentriques. L'intensité rapportée au carré du module du facteur

de structure est

(6) $$\frac{1}{F_n F_n^*} P_1 P_1^* (\mathbf{X} + \mathbf{X}_n)$$
$$= D^2 + 4\pi X_n D[D \oplus H] + 4\pi^2 X_n^2 [D[D \oplus H \oplus H] + [D \oplus H]^2]$$
$$+ \frac{8}{3}\pi^3 X_n^3 [D[D \oplus H \oplus H \oplus H] + 3[D \oplus H][D \oplus H \oplus H]] + \ldots.$$

Dans le cas général, il suffit de dédoubler la formule (6), la partie réelle et la partie imaginaire du facteur de forme jouant le même rôle

(7) $$\frac{1}{F_n F_n^*} P_1 P_1^* (\mathbf{X} + \mathbf{X}_n) = D_+^2 + D_-^2 + 4\pi X_n D_+ [D_+ \oplus H] + 4\pi X_n D_- [D_- \oplus H] + \ldots.$$

Types de dissymétrie des réflexions. — Par dissymétrie de la réflexion, nous entendons que le pouvoir diffusant n'est pas centrosymétrique par rapport au nœud. Cette dissymétrie est caractérisée par la partie antisymétrique A du pouvoir diffusant, soit

(8) $$A = \frac{1}{2 F_n F_n^*} [P_1 P_1^* (\mathbf{X}_n + \mathbf{X}) - P_1 P_1^* (\mathbf{X}_n - \mathbf{X})],$$

(9) $$A = 4\pi X_n D[D \oplus H] - \frac{8}{3}\pi^3 X_n^3 [D[D \oplus H \oplus H \oplus H] + 3[D \oplus H][D \oplus H \oplus H]] + \ldots.$$

On obtient un premier type de dissymétrie lorsque D est assez étendu. Le terme prépondérant du développement de A est

(10) $$A \cong 4\pi X_n D_+ [D_+ \oplus H] + 4\pi X_n D_- [D_- \oplus H].$$

Il est proportionnel au champ créé par le défaut et à l'ordre de réflexion. C'est la « dissymétrie primaire », qui traduit le fait que l'étendue efficace du champ du défaut est du même ordre de grandeur que celle du cristallite.

Un second type se manifeste lorsque D est très localisé. Il ne subsiste en dehors d'un domaine très voisin du nœud où prédomine l'extinction, que le terme du troisième ordre comme terme prédominant

(11) $$A \cong 8\pi^3 X_n^3 H[H \oplus H]$$

et qui est proportionnel au cube du champ créé et au cube de l'ordre de la réflexion.

(*) Séance du 9 février 1959.

GÉOLOGIE. — *Orientation statistique des plans de macle des feldspaths et amphiboles dans le granite des crêtes des environs de Sainte-Marie-aux-Mines (Haut-Rhin).* Note de MM. **Jean-Paul von Eller** et **Jean-Paul Lécorché**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une région donnée, l'orientation statistique des plans de macle de certains minéraux coïncide avec celle des principaux éléments tectoniques de cette région. Présentation de la méthode et application au granite de Sainte-Marie-aux-Mines et aux roches voisines.

Dans la région de Sainte-Marie-aux-Mines, le granite des crêtes et les roches qui lui sont apparentées (durbachites et microgranites) présentent souvent une structure vaguement orientée, visible sur d'assez grandes surfaces, sur le terrain. Nous nous sommes proposés d'apporter des précisions à nos connaissances sur ce phénomène d'orientation.

Notre première idée fut d'utiliser la méthode des diagrammes structurologiques de B. Sander. Toutefois, les grains de quartz, habituellement utilisés pour établir de tels diagrammes, ne sont mesurables que dans le granite des crêtes. Sur le conseil de M. F. Kraut, nous nous sommes adressés aux plans de macle des minéraux biaxes et avons été conduits, du fait qu'il s'agit de plans et non d'axes, à utiliser une méthode un peu différente.

Nous présentons ici quelques données relatives au granite des crêtes entre le col du Bonhomme et la vallée du Petit Rombach. Nos échantillons, préalablement orientés, ont été prélevés en cinq points distants de 3 à 4 km et nous avons étudié deux lames par point, une horizontale et une verticale; la direction horizontale s'est avérée suffisante à elle seule. Les mesures ont été effectuées à la platine universelle et reportées sur une projection stéréographique (canevas de Wulf); pour les feldspaths, nous avons mesuré les plans de macle (010), pour les amphiboles les plans (100). Les stéréogrammes ainsi obtenus représentent la fréquence des pôles des plans de macle; les angles sont comptés à partir du Nord dans le sens rétrograde. Le stéréogramme représenté ci-contre est un diagramme cumulatif, mettant en évidence les principales directions des plans de macle des feldspaths et des amphiboles dans le granite des crêtes.

Nous avons, de plus, mesuré la direction des principaux éléments tectoniques visibles sur le terrain : orientation apparente des feldspaths, direction des filons, diaclases. Enfin, nous avons étudié, par le même procédé, des microgranites et des gneiss œillés connus pour leur ressemblance apparente avec le granite des crêtes à amphibole.

Le tableau suivant résume les principales données relatives aux orientations mises en évidence dans le granite.

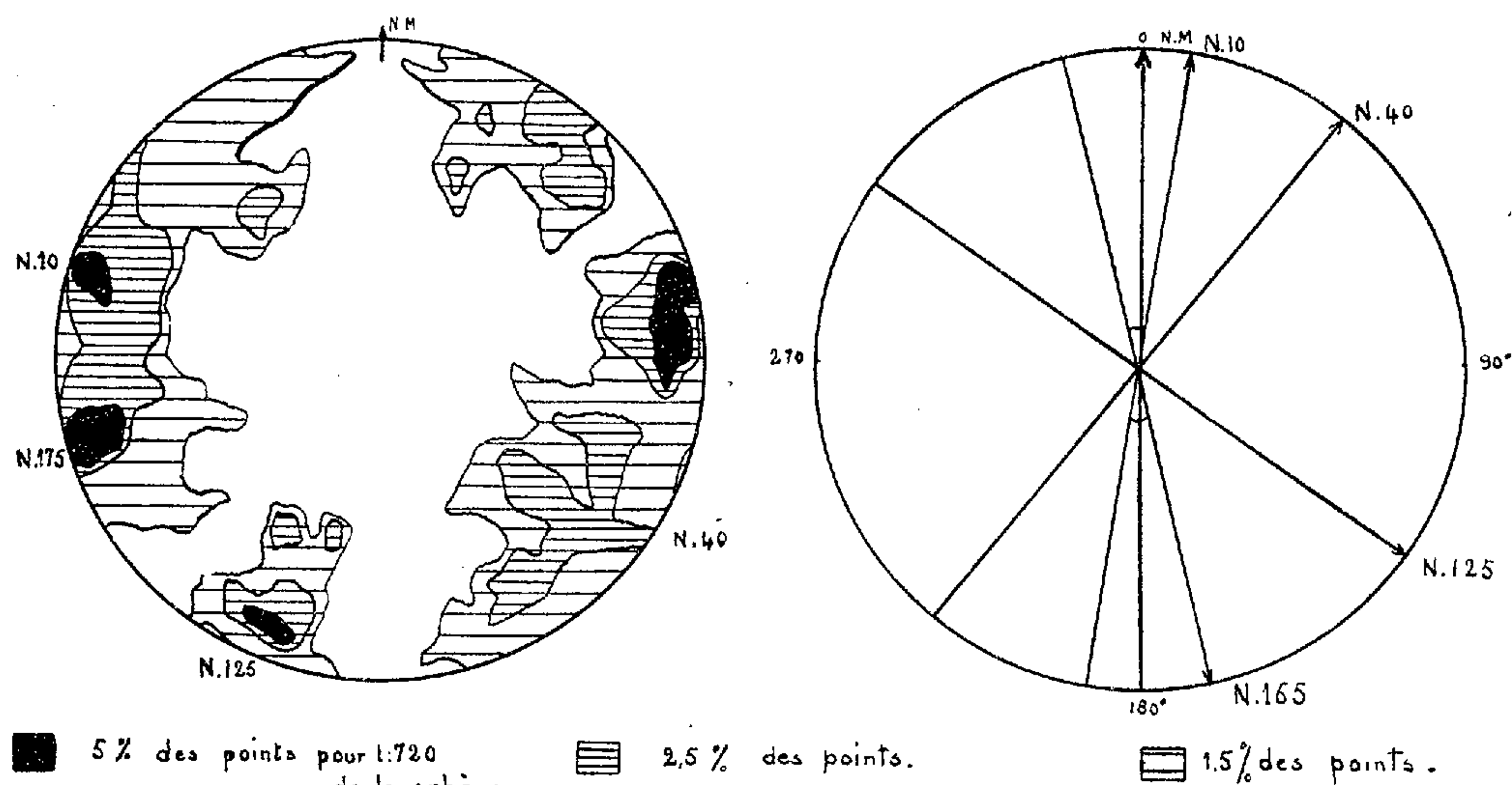
Feldspaths........	N 175 (165-175)	N 117 (110-125)	N 35 (30-40)
Amphiboles.......	N 180 (165-20)	N 130 (115-140)	N 40 (35-45)
Cumulatif........	N 180	N 125	N 40
Diaclases.........	N 10 (180-N 20)	N 135	N 45 (35-50)

Au total, les plans de macle des feldspaths et des amphiboles sont orientés suivant trois directions principales : N-S, N 125, N 40.

On peut ajouter que les mesures effectuées sur le quartz n'ont pas conduit jusqu'ici à des résultats cohérents.

Il est intéressant de confronter ces résultats avec ceux qui sont fournis par la géologie générale de la région. La direction N 40 correspond à celle

de la grande faille hercynienne Sainte-Marie-aux-Mines-La Bresse, ainsi qu'à celle des filons de microgranites du domaine situé au Sud de Fraize. La direction N 125 est celle de traits importants de la tectonique des gneiss migmatiques de Fraize et celle des filons de microgranite de la Croix-aux-Mines. La direction N-S est assez surprenante. Elle ne correspond à aucun élément de la tectonique de la région. Par ailleurs, on constate que, d'une façon générale, les diaclases sont orientées de la même façon



Stéréogramme cumulatif des plans de macle des feldspaths et amphiboles et son interprétation.

que les plans de macle des feldspaths et des amphiboles. Les résultats obtenus sur les microgranites et gneiss œillés sont analogues aux précédents et parlent en faveur d'un apparentement entre ces roches et le granite des Crêtes, ce que confirme d'ailleurs l'observation pétrographique et géologique.

Au total, nous avons mis en évidence que le granite des Crêtes et les roches qui lui sont apparentées possèdent une orientation déterminable et caractéristique. En l'état de la question, il semble ressortir de nos résultats qu'il existe un rapport entre cette orientation et celle des principaux éléments tectoniques de la région, qu'il s'agisse de failles majeures, de filons de microgranite ou de simples diaclases.

Par ailleurs, nous pensons pouvoir souligner que l'étude de l'orientation statistique des plans de macle des feldspaths et amphiboles constitue une méthode nouvelle qui peut se révéler fructueuse pour l'étude de la structure des roches éruptives et métamorphiques en général.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Les divisions du Plioquaternaire du sud de Madagascar.* Note de M. **René Battistini**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Après une période de sédimentation continentale ou lagunaire (dépôts souvent ferruginisés formant terrasses de 20 à 50 m de hauteur relative) l'extrême sud malgache a connu après l'apparition de l'*Aepyornis* trois transgressions marines : Tatsimien, Karimbolien (équivalent probable de l'Ouljien), Flandrien; aucune ne semble avoir dépassé 3 ou 4 m d'altitude au-dessus du niveau marin actuel.

L'extrême sud de Madagascar possède un Plioquaternaire assez complexe qui se divise en deux grandes séries extrêmement différentes au point de vue sédimentologique.

La série la plus ancienne, appelée série d'Andranoabo, antérieure à l'apparition de l'*Aepyornis*, est surtout argilosiliceuse et est entièrement azoïque.

Dans l'Androy et le pays Mahafaly, elle est formée en partie par des matériaux de décomposition sur place de roches cristallines, en partie par des alluvions fluviatiles à grains de quartz roulés, probablement dépôts de bajada (= plaine d'épandage) des pédiments plus septentrionaux. La migration du fer a donné naissance à des niveaux résistants de grès ferrugineux qui forment l'entablement de la plupart des buttes tabulaires de la région d'Ampanihy et de Betioky.

Dans l'Anosy, on rencontre un autre faciès représenté par des grès violets très fins à petits grains de quartz bien roulés d'origine lagunaire, qui témoignent de l'existence dans cette région d'anciennes lagunes à 20 ou 30 m au-dessus du niveau marin actuel. La terrasse fluviatile de 30-45 m d'Amboasary et de la basse Fanjahira s'intègre dans cette série ancienne.

La série plus récente, que nous appelons Aepyornienne, est surtout constituée par des grès calcaires marins coquilliers ou continentaux à *Aepyornis* et mollusques terrestres.

La période Aepyornienne a été marquée par trois transgressions marines dont aucune n'a dépassé localement l'altitude de 3 ou 4 m au-dessus du niveau marin actuel : la transgression tatsimienne [1], la plus ancienne; la transgression karimbolienne, équivalant probablement à l'Ouljien de Gigout [2]; enfin, la transgression flandrienne. Chacune de ces mers a fourni les matériaux d'accumulations dunaires considérables : le bourrelet dunaire côtier du Sud de l'Androy atteint 25 km de largeur et probablement plus de 300 m d'épaisseur. Nous désignons les dunes successives respectivement sous le nom de « Grande Dune », « Petite Dune », et de « Dune récente ou actuelle ». Seules les deux premières dunes sont consolidées.

Entre le dépôt de la « Grande Dune » et celui de la « Petite Dune », il

s'est produit une rubéfaction intense de la surface des grès calcaires tatsimiens, sous un climat vraisemblablement plus humide que le climat actuel, qui n'est guère rubéfiant. Le relief de la « Grande Dune » a été alors adouci et presque entièrement nivelé par un ruissellement actif. A cette phase « pluviale » nous donnons le nom d'Ambovombien.

Postérieurement à la mise en place de la « Petite Dune », qui n'a subi qu'une légère rubéfaction, des dépôts grossiers de piedmont, résultant de la démolition des édifices dunaires grésifiés plus anciens, ont été mis en place au cours d'une phase « pluviale » ultérieure que nous appelons Lavanonien. De tels dépôts grossiers de ruissellement ne semblent plus se constituer sous le climat actuel.

Les basses terrasses fluviatiles de l'intérieur s'intègrent dans cette chronologie de la manière suivante. La terrasse rubéfiée de 8-15 m, très courante le long des rivières Mahafaly et Tandroy, est tatsimienne ou post-tatsimienne, et antékarimbolienne. La terrasse limoneuse non inondable de 2-4 m recouvre le récif corallien fossile karimbolien de la basse Menarandra ([3]), et est postérieure à la « Petite Dune » du bas Mandrare. Elle est, d'autre part, antérieure aux dunes flandriennes fixées les plus anciennes.

On reconnaît donc dans l'Aepyornien les traces d'au moins deux périodes plus humides que la période actuelle (Ambovombien, Lavanonien), et deux niveaux de terrasses fluviatiles anciennes entre 8 et 15 m et entre 2 et 4 m au-dessus de la terrasse actuelle inondable.

([1]) R. Battistini, *C. R. som. Soc. géol. Fr.* (sous presse).
([2]) R. Battistini, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, 1957, p. 83.
([3]) R. Battistini, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 264.

(*Institut de Recherches Scientifiques de Madagascar.*)

PÉDOLOGIE. — *Considérations sur une forme de l'altération des roches : l'arénisation.* Note de M. **Georges Pedro**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un test à l'eau oxygénée appliqué à une série de roches a permis de mettre en évidence un processus de désagrégation à cause chimique originelle qui se distingue de la fracturation due à l'action de facteurs physiques.

La plupart des explications proposées pour interpréter les différents processus d'altération des roches reposent sur des observations effectuées dans le milieu naturel. Cependant, un certain nombre d'auteurs ont tenté d'aborder les phénomènes par la voie expérimentale qui présente l'avantage de définir clairement les facteurs mis en cause. Avec cette méthode,

on peut alors soit mettre en œuvre dans des conditions réelles un des facteurs naturels, mais l'effet produit est très faible, soit, au contraire, faire intervenir un facteur qu'on peut considérer comme « artificiel », mais dont l'action sur le milieu est intense et relativement définie. C'est le cas, par exemple, de l'eau oxygénée qui provoque en un temps très court la dislocation de certains granites [1]. Cette dislocation qui se produit en deux étapes successives : fragmentation brutale en plusieurs éléments polycristallins, puis séparation complète des unités monocristallines a été attribuée à une altération de la biotite. En effet, après le traitement, on retrouve toujours les micas noirs mordorisés et complètement exfoliés à la manière d'un accordéon étiré. D'ailleurs, cette interprétation rejoint les déductions effectuées à partir des observations de terrain [2].

Nous nous proposons maintenant de présenter une série d'essais complémentaires qui permet une interprétation plus précise de cette action. A cet effet, 35 échantillons de roches diverses, dont les principaux types de granites (23) ont été soumis à un traitement par H_2O_2. Les résultats obtenus pour certains cas extrêmes sont résumés dans le tableau suivant. On y trouve en plus des caractéristiques pétrographiques, le nombre de jours nécessaires pour aboutir à une dislocation totale ou partielle exprimée en poids pour 100 de l'échantillon initial.

Tout d'abord on constate un fait essentiel : toutes les roches à *biotite*, quelles que soient leur structure et la dimension des grains, sont vulnérables à l'action de l'eau oxygénée et sont d'autant plus fragiles que la biotite est plus abondante [20-8-22]. A l'opposé, les granites à muscovite ou à amphibole semblent invulnérables. Ces résultats confirment le rôle déterminant de la biotite.

Pour interpréter cet effet de l'eau oxygénée, il est normal de faire appel aux deux caractéristiques qui résultent de sa décomposition : pression due au dégagement gazeux et pouvoir oxydant. Mais le premier facteur ne semble pas intervenir directement car l'ébullition continue des mêmes granites dans l'eau produit un phénomène tout à fait différent et qui n'aboutit jamais à une désagrégation. C'est donc le caractère *oxydant* du réactif qui déclenche le processus par l'intermédiaire de la biotite. En effet, on peut attribuer l'expansion, puis l'exfoliation des plaquettes à l'expulsion des tenons K interfoliaires compensant l'oxydation du fer ferreux de la couche octaédrique. Comme la séparation des feuillets entraîne la rupture des liaisons avec les autres unités cristallines, on comprend alors comment une action oxydante peut provoquer au sein d'une roche à biotite l'ouverture d'un réseau de fissures, puis la dislocation proprement dite. Ainsi apparaît nettement dans ce type d'altération le rôle joué par les minéraux caractérisés *à la fois* par une certaine teneur en Fe_{II} et par une microtexture phylliteuse. La nécessité de ce couple de caractères est

d'ailleurs vérifiée, puisque la muscovite ou la hornblende ne confèrent aucune sensibilité particulière.

En plus de la teneur en mica noir de la roche, le tableau met aussi en évidence un certain nombre de caractères « secondaires » qui agissent sur l'intensité du processus en favorisant ou en empêchant la *pénétration* du réactif. Ainsi, la dislocation est d'autant plus rapide que le grain est plus gros [7-8], que la répartition des micas est statistique [3-32], que les roches sont équigranulaires [7-10] et enfin qu'elles présentent une microfissuration originelle [30].

Cristallinité.	Structure.	Grain.	Nos essais.	Nature de la roche.	Constituant caractéristique.	Désagrégation.	Nombre de jours nécessaires.
Roches holo-cristallines	Grenue	Fin	20	Aplite de Bécons-les-Granites	–	0,1 %	300
			8	Granite de Toultrez	Biotite	45,0 %	300
			22	Lamprophyre	Biotite	Totale	3
		Moyen	3	Granite de Saulieu	Biotite	Totale	8
			5	Granite de Flamanville	Amphibole + Biotite	Totale	70
			15	Granite d'Alençon	Muscovite	1,8 %	300
			16	Granite du Hohwald	Amphibole	0,9 %	200
		Gros	7	Granite de Varennes (Auvergne)	Biotite	Totale	6
	Porphyroïde	–	10	Granite de Ploumanach	Biotite	Totale	28
			12	Granite de Lormes	Biotite	Totale	34
	Pegmatitique	–	23	Pegmatite micacée	Biotite	Totale	0,5
	Cataclastique	–	30	Protogine	Chlorite	Totale	27
	Granoblastique	–	32	Gneiss ectinite	Biotite	39,0 %	200
	Granulaire		33	Grès quartzeux (Fontainebleau)	–	0,1 %	300
Roches hypo-cristallines	Microlitique	–	28	Basalte de St-Flour		0,1 %	300
Roches crypto-cristallines	–		34	Schiste ardoisier d'Angers	–	1,4 %	200

En conclusion, il semble qu'on ait pu préciser par voie expérimentale une forme d'altération dont la structure implique une cause chimique : conditions oxydantes, et un matériel déterminé : roche à biotite.

La transposition de ce phénomène dans la nature conduit alors à envi-

sager l'existence d'un milieu caractérisé par des précipitations même intenses mais de courte durée et des températures élevées qui favorisent l'oxygénation répétée des matériaux. Placées dans de telles conditions les roches micacées se désagrègent progressivement en engendrant un régolithe sableux riche en feldspaths peu altérés et en biotites mordorisées qui peut être considéré comme une sorte de « climax ».

(1) S. Hénin et G. Pedro, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1451.

(2) P. Birot et E. Jérémine, *VIe Cong. Int. Géographie*, Lisbonne, 1949, p. 243; P. Birot, *Bull. Ass. Géog. Français*, 220, 1951, p. 138.

(*Laboratoire des Sols, C. N. R. A., Versailles.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur une réalisation de l'expérience de Packard et Varian.* Note de M. **Jacques Hennequin**, présentée par M. L. Louis de Broglie.

A la demande du Centre d'Études géophysiques, nous avons entrepris de mesurer le champ magnétique terrestre H_t, par la méthode de Packard et Varian, dans laquelle on mesure la fréquence de précession libre des spins nucléaires de l'hydrogène dans ce champ. Cette expérience n'a pas été décrite en détail par ses auteurs (1) mais nous nous sommes inspirés d'articles de Waters (2).

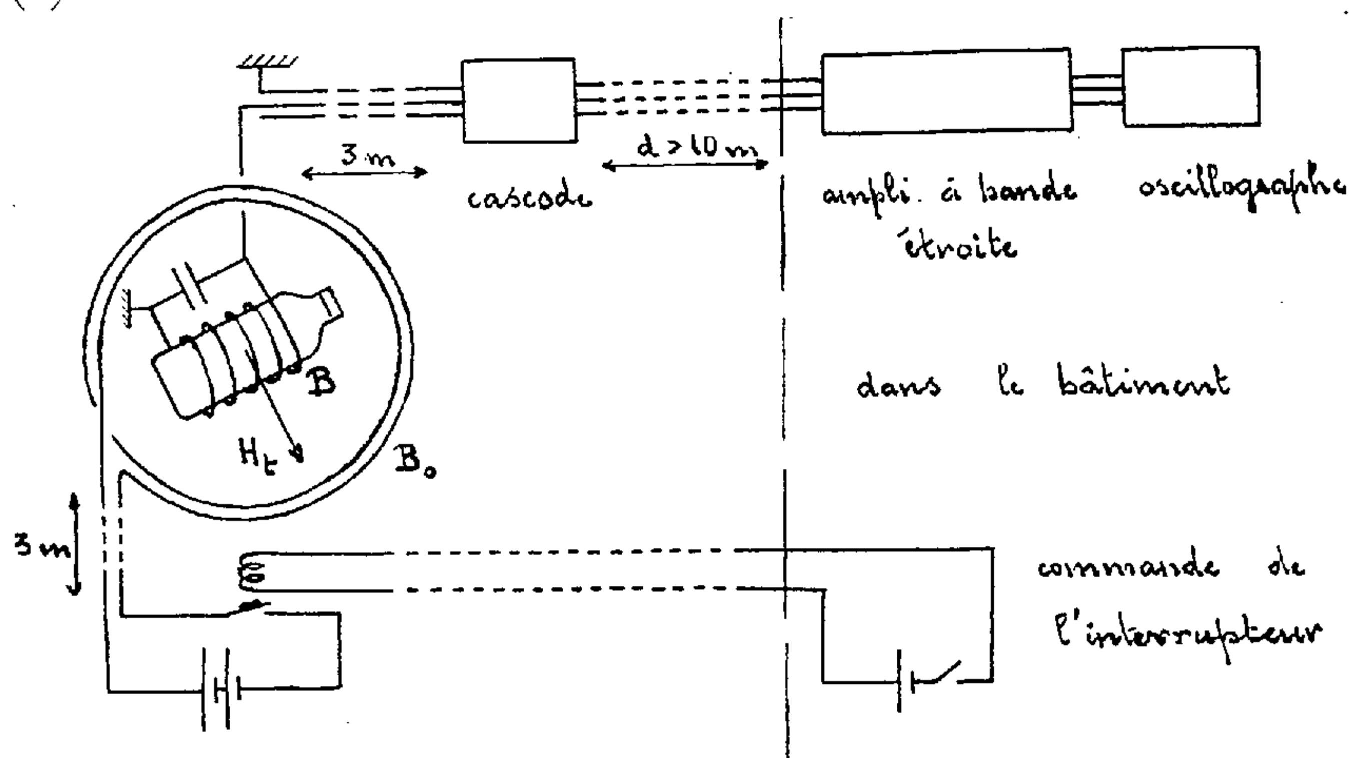


Fig. 1.

L'ensemble de notre appareillage est représenté sur la figure 1. Le liquide, eau distillée (ou benzène), sur lequel nous avons expérimenté, est contenu dans un récipient de polythène d'un litre autour duquel se trouvent 1 000 spires de fil à 37 brins de 15/100e de millimètre de diamètre. La bobine B ainsi formée

est accordée sur la fréquence f à recevoir, fréquence qui correspond à la pulsation $\omega = \gamma H_t$. Le rapport gyromagnétique du proton, $\gamma = 26\,753$ C. G. S. conduit dans nos régions à une valeur de f de l'ordre de 2 000 Hz qui cependant, varie d'un point à un autre, et en un lieu donné, d'un instant à l'autre. La bobine B présente un coefficient de surtension élevé (jusque 68 actuellement) qu'on peut affaiblir au besoin suivant qu'on connaît une valeur approximative de H_t ou non.

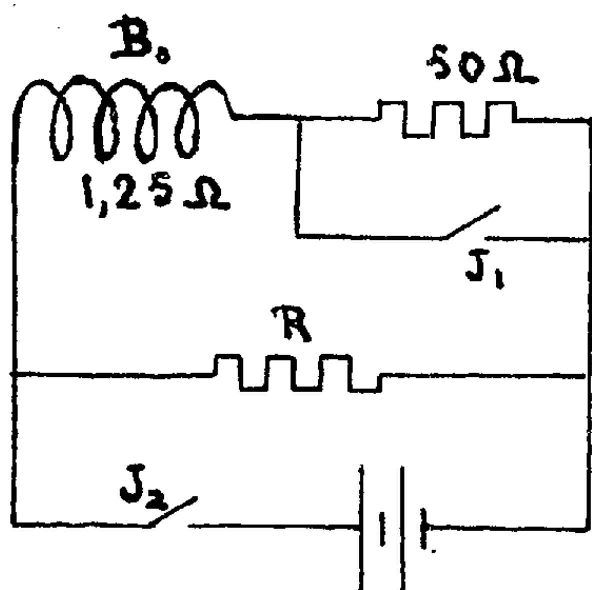


Fig. 2.

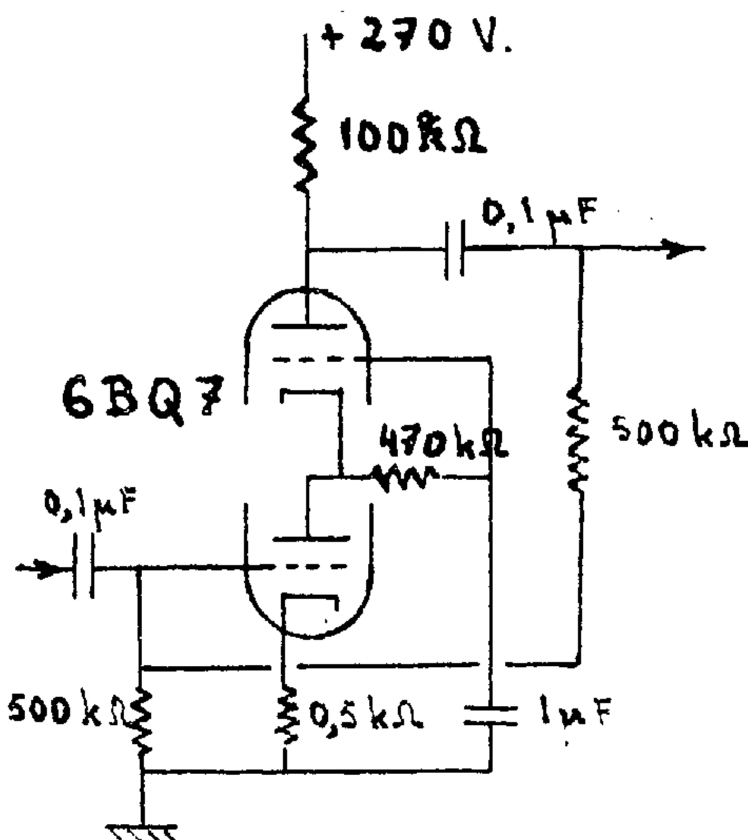


Fig. 3.

La bobine réceptrice B est placée dans la position de couplage minimum à l'intérieur d'une bobine plate B_0. Cette bobine polarisante, 250 tours de fil de 2 mm de diamètre enroulés sur un mandrin de bois, produit un champ H_0 de 100 gauss lorsqu'elle est parcourue par un courant de 10 A. Les spins nucléaires s'orientent alors dans la direction de H_0, produisant dans l'eau une intensité d'aimantation $M_0 = \chi_0 H_0$. La suppression de ce champ doit être rapide et en particulier le champ de polarisation doit passer de quelques gauss à zéro en moins de 50 μs. Ce résultat est obtenu par deux interrupteurs sous vide, Siemens, disposés comme l'indique la figure 2. L'ouverture de J_1 ramène le champ à une valeur $H'_0 = 2{,}5$ gauss, de telle sorte que la résultante $H'_0 + H_t$ fasse encore avec H_t un angle de l'ordre de 80°. Dans ces conditions la précession de M_0 autour de cette résultante conserve un angle (M_0, H_t) d'au moins 70°. Par contre, l'énergie électromagnétique emmagasinée dans B_0 est beaucoup plus faible, rendant très facile la coupure très brutale du courant résiduel par J_2, commandée par J_1 avec un retard de l'ordre de 10 s. La résistance R est une résistance variable avec la tension qui absorbe l'énergie électromagnétique subsistant dans B_0.

On se trouve alors placé dans les conditions initiales suivantes : M_0 sensiblement perpendiculaire à H_t; les spins commencent leur mouvement de pré-

cession à la fréquence f. Le signal qui en résulte dans B, signal amorti avec la constante de temps T_2, est transmis sur un oscillographe à travers un préamplificateur cascode représenté par la figure 3, suivi d'un amplificateur à bande étroite pour limiter le bruit de fond. En fait on n'observera expérimentalement la constante de temps T_2 que dans un champ terrestre très homogène, sinon les précessions dans les différentes parties de l'échantillon se font à des fréquences différentes et la disparition du signal est beaucoup plus rapide. C'est là une condition expérimentale sévère qui impose de placer cet échantillon hors d'un bâtiment et interdit la proximité de toute pièce de fer : le signal disparaît lorsqu'on remplace les clous de cuivre du support en bois par des clous de fer.

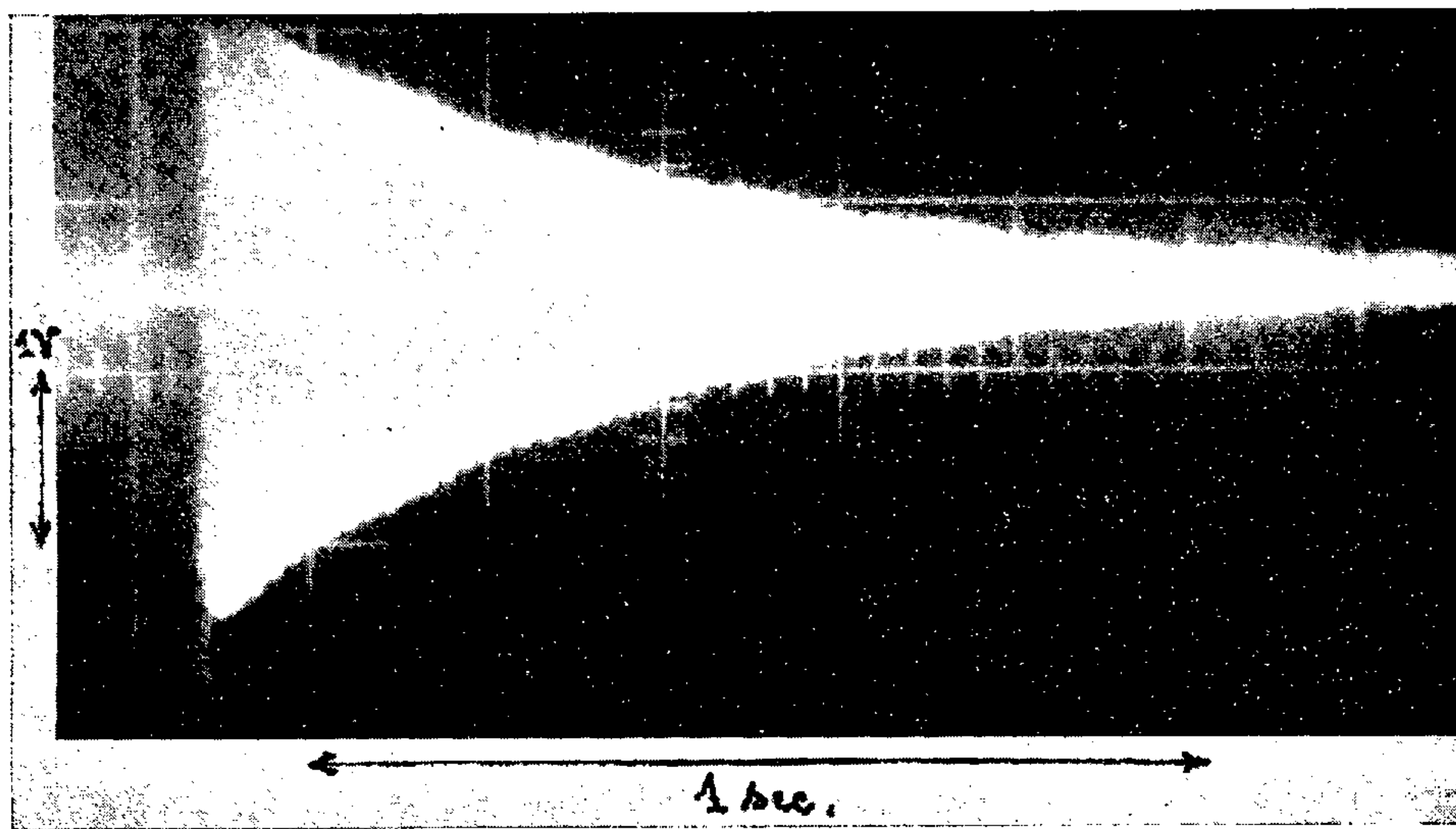


Fig. 4.

Les premières expériences ont été réalisées en juin 1958 à Gif-sur-Yvette, puis à Fontenay-aux-Roses où a été prise la photographie ci-jointe. La fréquence f a été évaluée grossièrement en formant une figure de Lissajous à l'aide d'un générateur B. F. : on a trouvé $f_1 = 1985$ Hz à Gif, $f_2 = 1915$ Hz à Fontenay. Ce résultat est préliminaire, l'expérience ayant servi surtout à mettre au point l'appareillage de mesures : une détermination du champ terrestre va être entreprise à Chambon-la-Forêt.

(1) PACKARD et VARIAN, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 941.
(2) WATERS et FRANCIS, *J. Sc. Instr.*, 35, mars 1958, p. 88-93.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité* B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Répartition verticale de l'ozone atmosphérique*. Note de M. **Ishtiaq Rasool** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. André Danjon.

On présente des exemples de répartition verticale de l'ozone de l'atmosphère obtenus avec la radiosonde spécialement construite à cet effet au laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences de Paris.

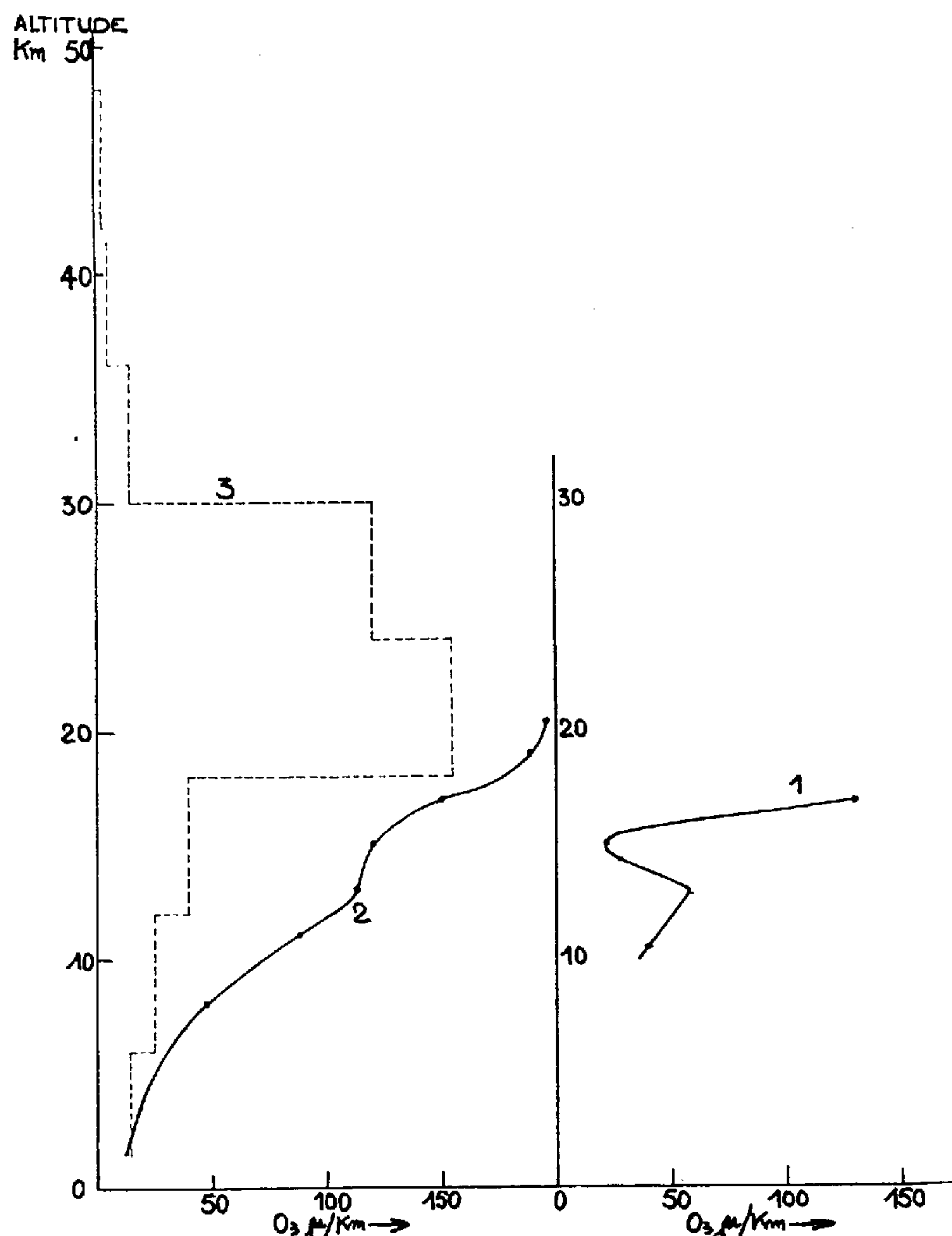
A l'occasion de l'Année Géophysique Internationale, l'un de nous [1] a réalisé une radiosonde spéciale pour la mesure de la répartition verticale de l'ozone atmosphérique. C'est ainsi que quatre stations ont effectué de telles mesures : la base Dumont d'Urville en Terre Adélie, Tamanrasset, la Nouvelle Amsterdam et Magny-les-Hameaux près de Paris. En vue du dépouillement des enregistrements obtenus, nous avons construit une série d'abaques permettant de passer des données brutes de la bande enregistrée, à l'épaisseur d'ozone située au-dessus du ballon sonde. A partir de là, connaissant la distance zénithale du Soleil, on peut déterminer la concentration de l'air en ozone pour toutes les altitudes situées au-dessous du plafond atteint par le ballon.

Suivant les recommandations du Comité Spécial pour l'Année Géophysique Internationale, nous avons effectué une comparaison de nos radiosondes avec la radio-sonde destinée au même but et mise au point par le Docteur Paetzold [2]. Cette comparaison a eu lieu à Uccle, avec la coopération de l'Institut Royal Météorologique de Belgique, grâce à son directeur, le Professeur Van Mieghem. La période choisie était du 15 au 19 décembre 1958.

Nous présentons ici les résultats, à titre d'exemple, de deux radiosondages effectués, l'un à Uccle, courbe 1, le 18 décembre 1958 et l'autre à Tamanrasset, courbe 2, le 21 mars 1958. Les courbes indiquent en ordonnées les altitudes, en abscisses les épaisseurs réduites par kilomètre d'air en microns. Rappelons qu'au niveau du sol, la concentration est en moyenne de 20 μ/km. Les épaisseurs totales indiquées par le radiosondage étaient 2,70 mm à Tamanrasset, et 5,30 mm à Uccle. Les mesures d'épaisseur totale faites au spectrophotomètre Dobson les mêmes jours ont donné à Tamanrasset 2,37 mm et à Paris (car nous n'avions pas de mesure à Uccle le 18 décembre 1958) 4,38 mm. On voit que l'accord est satisfaisant, d'autant qu'à Uccle, nous ne pouvons avoir qu'un accord approximatif étant donné la distance des deux stations; remarquons que ces deux valeurs anormalement élevées correspondent à la présence sur l'Atlantique d'une très forte dépression et l'on sait, depuis les travaux de Dobson,

qu'on doit trouver de fortes épaisseurs d'ozone à l'avant de telles dépressions.

Par ailleurs à Tamanrasset, nous possédons également des répartitions verticales obtenues par effet Götz avec le spectrophotomètre Dobson.



Nous n'avons malheureusement pas de résultats utilisables pour la journée du 21 mars, mais nous avons des mesures le 27 mars où l'épaisseur réduite était sensiblement la même, 2,25 mm. Nous avons représenté sur la courbe 3 en pointillé la répartition verticale ainsi obtenue par effet Götz.

Si nous comparons les courbes 2 et 3, nous voyons que les résultats concordent bien : l'épaisseur réduite par kilomètre croît régulièrement jusque vers 21 km, altitude du maximum qui est d'environ 180 μ/km. Notre ballon a malheureusement éclaté à 22 km.

Toute autre est la courbe obtenue à Uccle qui présente deux maximums, l'un faible à basse altitude vers 13 km, l'autre au-dessus de 17 km, où le ballon a éclaté. Cette courbe ne débute que vers 10 km en raison de la présence de plusieurs couches de nuages. On remarque qu'il y a très peu d'ozone jusqu'à 15 km, altitude à partir de laquelle on observe une augmentation rapide de la concentration; cette allure particulière est sans doute due à la situation fortement perturbée du 18 décembre.

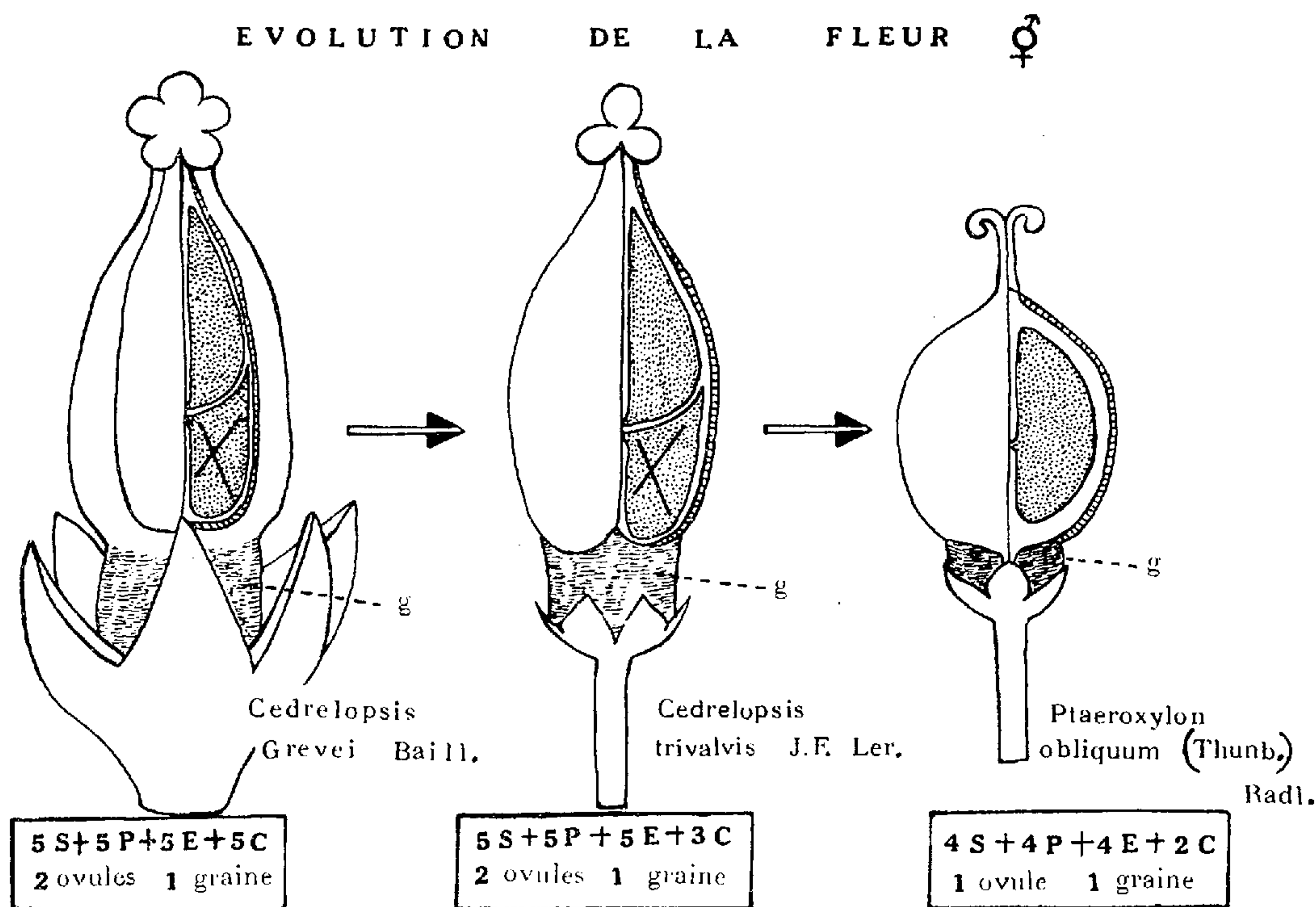
On voit par ces deux exemples que notre appareillage et notre méthode de dépouillement donnent satisfaction. Ajoutons que le dépouillement de nos radiosondages, une fois les abaques tracées, demande environ cinq fois moins de temps que celui des mesures utilisant l'effet Götz, qu'il n'y a aucune hypothèse à faire et qu'aucune ambiguïté ne se présente. En outre, la présence de nuages bas ne nous empêche pas d'obtenir la répartition au-dessus, contrairement à ce qui se passe pour l'effet Götz ([3]).

(1) A. Vassy, *J. scient. Météo*, 10, 1958, p. 63.
(2) H. K. Paetzold et W. Kulcke, *Ann. Météo*, 8, 1957, p. 47.
(3) S. I. Rasool, *J. scient. Météo*, 8, 1956, p. 107.

BOTANIQUE. — *Sur une petite famille de Sapindales propre à l'Afrique australe et à Madagascar : les* Ptæroxylaceæ. Note de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Roger Heim.

La petite famille des *Ptæroxylaceæ*, dont je propose l'agrément aux botanistes, sera fondée sur les deux genres *Ptæroxylon* (Afrique australe : Transvaal, Sud du Mozambique, Angola) et *Cedrelopsis* (Madagascar). On ne saurait prétendre, cependant, qu'elle soit absolument nouvelle puisqu'elle figure déjà dans la *Flora capensis* (1859-1869) sous la responsabilité de Sonder qui la place, avec doute d'ailleurs, en annexe des *Sapindaceæ*. On ne connaissait à l'époque que le *Ptæroxylon* décrit d'abord comme *Rhus obliquum* par Thunberg (1818) puis créé, en tant que genre, par Ecklon et Zeyher (1835). Jusqu'en 1890 la tendance est générale à situer le *Ptæroxylon* dans les *Sapindaceæ* ou dans le voisinage de cette famille (Harvey, Sonder, Bentham et Hooker, Baillon). Mais l'année 1890 marque un tournant. A la suite des travaux de Radlkofer (1890, 1931-1934) et de Harms (1896, 1940), savants qui font respectivement autorité en ce qui concerne les *Sapindaceæ* et les *Meliaceæ*, le *Ptæroxylon* se trouve rejeté des *Sapindaceæ* et admis, quoique sous réserve, dans les *Meliaceæ*. Dès 1896, Harms fait état du *Ptæroxylon* et du *Cedrelopsis* (genre nommé par Baillon, et publié en 1893) dans les *Meliaceæ-Cedreloideæ*. Cette conception nouvelle, renforcée par la consciencieuse étude de Courchet

(1906) trouve sa forme la plus précise dans la dernière édition du Traité de Harms (1940). Cet auteur n'hésite pas, en effet, à distinguer trois tribus de *Cedreloideæ* : *Cedreleæ*, *Ptæroxyleæ*, *Cedrelopsideæ*. Les objections, pourtant si justes de Mauritzon (1936), défenseur des anciennes vues, non plus que la thèse de Kribs (1930), pour qui le *Ptæroxylon* est une *Rutaceæ*, n'ont ébranlé la conception de Harms. Je me propose, dans la Note présente 1° de montrer que l'énoncé d'une définition serrée de la famille des *Ptæroxylaceæ* spécialement de certains de ses caractères essentiels, conduit



à lui donner rang de famille à part, et tout à côté des *Sapindaceæ*; 2° de mettre en relief les caractères distinctifs et aussi l'étroite parenté des genres *Ptæroxylon* et *Cedrelopsis*, considérés jusqu'à présent comme types de deux tribus distinctes, alors qu'ils s'inscrivent dans une même série évolutive [1].

1. *Ptæroxylaceæ* (Sapindales) : Fl. régulières, polygames, 4-5-mères; pétales imbriqués ou valvaires, sans nectaires. Étamines 4-5, libres, alternipétales. Disque hypogyne [2], intrastaminal. Carpelles 2-5, comprimés radialement, soudés par leurs bords ventraux; style 1; stigmates 2-5, capités; ovules campylotropes, apotropes, 1-2 par carpelle. Capsule samaroïde, 2-5 loges 1-spermées, à déhiscence septicide. Graine ailée, non arillée; embryon plié; radicule infère, recourbée vers le haut, en dedans;

cotylédons droits, collatéraux, accombents, ± charnus; albumen nul ou peu épais. Arbres grands ou petits, à feuilles composées. Cellules glandulaires remarquables et nombreuses dans les folioles et dans presque toutes les parties (tige, fleur, fruit).

Bois secondaire : vaisseaux de petit diamètre ($< 100\ \mu$), très nombreux (60-180 par millimètre carré), à éléments de longueur moyenne, isolés ou, le plus souvent, en files radiales. Pas de parenchyme associé aux pores. Parenchyme terminal ou dispersé. Rayons 1-sériés, homogènes, courts ou très courts (25-400 μ).

Pollen (chez *Ptæroxylon,* d'après Erdtman, 1952) : 3-colporé; ectexine aussi épaisse que l'endexine, ou légèrement plus épaisse, réticulée.

L'ensemble de ces caractères donne aux plantes en cause une originalité profonde que je considère comme incompatible avec les structures de *Meliaceæ,* fussent-elles à étamines libres (*Cedrela, Walsura,* certaine *Turraeeæ* que j'ai récemment découverte). L'absence de poches sécrétrices schizo-lysigènes exclut d'autre part tout rattachement aux *Rutaceæ,* fût-ce à côté des *Flindersia* et *Chloroxylon,* où l'on aurait pu être tenté de placer les plantes en question. La considération de l'ovule, de la graine, de sa disposition par rapport au placenta ne peut mener qu'aux Sapindales.

2. Voici les diagnoses différentielles des deux genres : *Ptæroxylon :* Fl. 4-mères, corolle à æstivation imbriquée, 2 carpelles 1-*ovulés.* 1 espèce de l'Afrique australe. *Cedrelopsis :* Fl. 5-mères, corolle à æstivation valvaire ou imbriquée, 3-5 carpelles 2-*ovulés.* Au moins 7 espèces ([3]) de Madagascar : 5 dans la région occidentale, 2 dans la Forêt orientale (comptant parmi les plus grands arbres). On ne connaissait jusqu'à présent qu'une seule espèce de *Cedrelopsis.* Le schéma ci-joint, relatif à l'évolution de la fleur ([4]), montre que le *Ptæroxylon* d'Afrique n'est en somme qu'un *Cedrelopsis* plus évolué que les autres : réduction de taille, du nombre des parties (méiomérie des carpelles, nombre ovulaire). Rien ne saurait fonder la distinction de tribus dans un ensemble naturel aussi homogène.

([1]) Les recherches dont je présente ici les résultats ont porté principalement sur un matériel nouveau provenant de Madagascar (missions Humbert, prospections du Service forestier : Bégué, Capuron).

([2]) Désigné par la lettre *g* dans la figure.

([3]) Le *Cedrelopsis trivalvis* dont un schéma de fleur est ici donné sera fondé sur le spécimen : S. F. 7698, Andranomatavy-Ambanja, Madagascar (Herbier Muséum national d'Histoire naturelle, Paris). Diagnose différentielle : *foliis* 10-16-*jugis; foliolis oppositis* v. *alternis, subsessilibus, retusis, margine integris; paniculis parvis axillaribus; floribus calice longe tubuloso,* 5-*partito, imbricato; petalis* 5, *margine imbricatis*; *ovario* 3-*loculari disco inserto*; *stigmatibus* 3.

([4]) Pétales et étamines n'ont pas été représentés dans le dessin.

BOTANIQUE. — *Sur la culture* in vitro *d'embryons isolés de Polypodiacées.* Note (*) de Mlle **Raymonde Rivières**, transmise par M. Louis Emberger.

Il est possible de cultiver aseptiquement sur milieu minéral des embryons isolés de Fougères; on obtient des sporophytes dépourvus de racines, ce qui conduit à penser que le prothalle joue un rôle dans la rhizogénèse.

De nombreux auteurs (1), (2) ont obtenu aseptiquement, sur différents milieux, à partir de spores, des prothalles qui formaient des jeunes sporophytes. D'autres, plus récemment, ont étudié le développement en culture stérile, des porophytes, adultes à partir de fragments de rhizome (3) ou de frondes isolées à partir d'apex de tige (4).

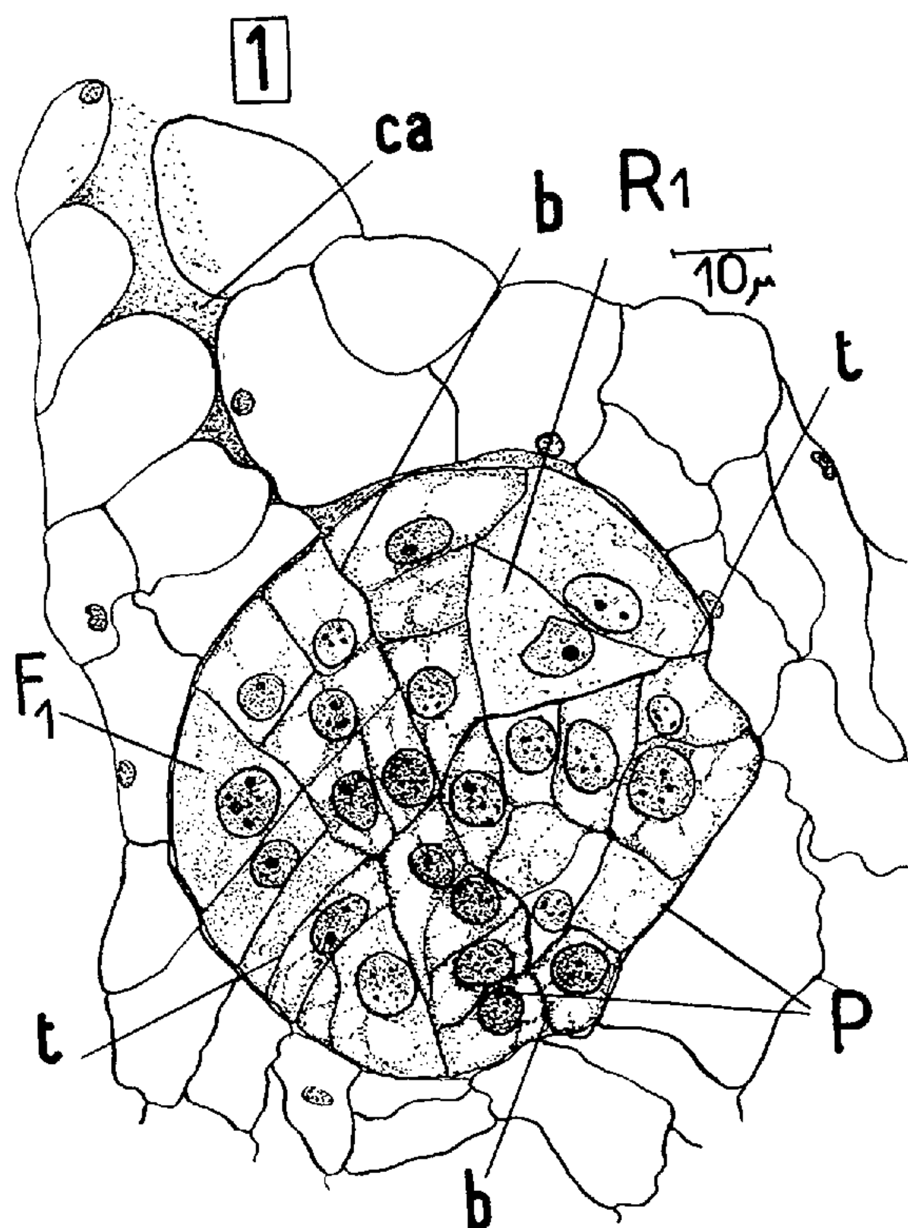


Fig. 1. — Coupe montrant le stade où l'embryon est isolé et mis en culture; *bb*, paroi basale; *tt*, paroi transversale; F_1, ébauche de la première feuille; R_1, initiale de la première racine; *P*, pied; *ca*, col archégonial.

Nous avons mis en culture de jeunes embryons de *Pteris longifolia* encore enfermés dans l'archégone, afin de déterminer l'influence du prothalle sur le développement des jeunes embryons de Fougères et connaître les facteurs essentiels de la morphogénèse du sporophyte.

La technique d'isolement des embryons est la suivante : un prothalle porteur d'organes

sexuels adultes, et obtenu aseptiquement à partir de la spore, selon la méthode mise au point par Mme Hurel-Py, est placé dans une boîte de Pétri stérile sous une loupe binoculaire. A l'aide d'aiguilles montées stériles et de pinces fines, on isole, aussi complètement que possible, un jeune archégone fécondé, l'embryon étant sensiblement ([5]) à un stade où l'on distingue les premières cloisons, les initiales des organes (racine et feuille) étant déjà différentiées (*fig.* 1). On le transporte ensuite sur le milieu de culture choisi, stérilisé.

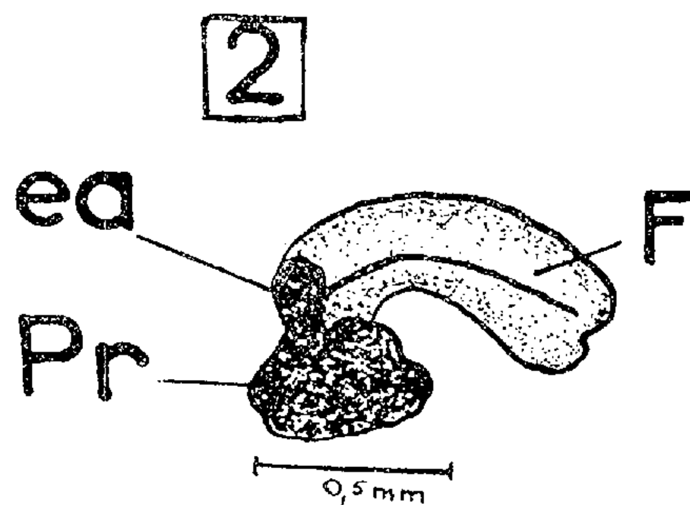


Fig. 2. — Archégone fécondée cultivée pendant un mois et demi sur milieu de Knop et oligo-éléments. La première feuille *F* est sortie; l'enveloppe archégoniale, *ea*, est entière, du côté de la racine. *Pr*, restes nécrosés du prothalle.

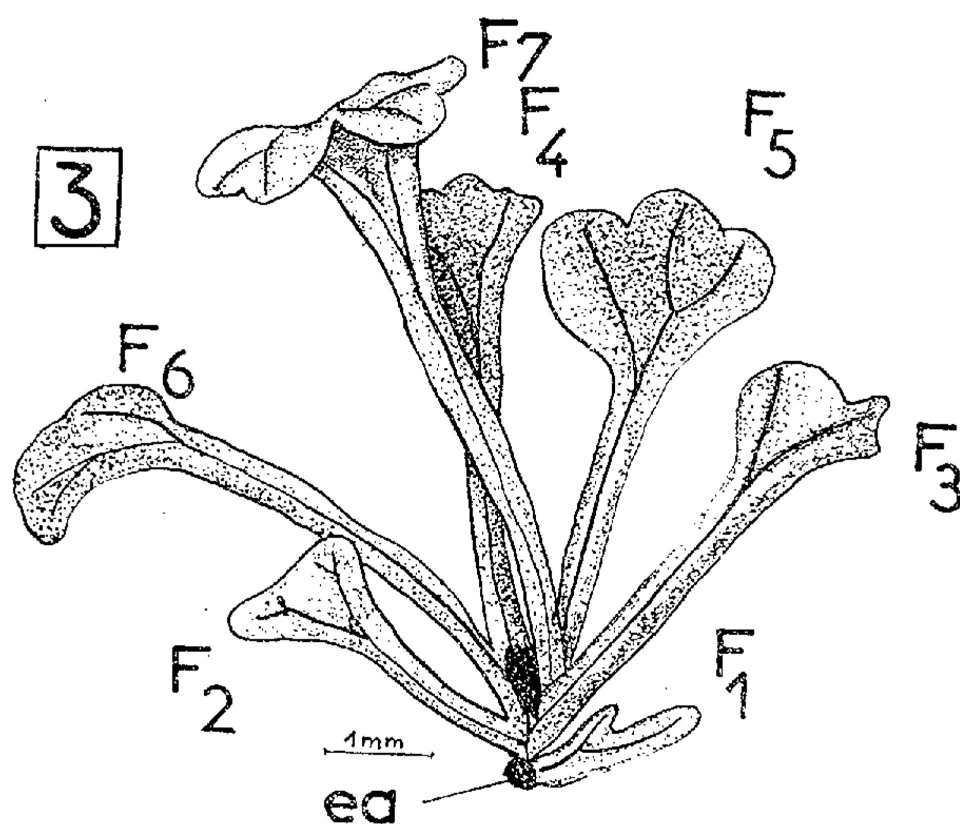


Fig. 3. — Même plantule après trois mois et demi de culture, la racine est toujours absente. *F*, feuille; *ea*, enveloppe archégoniale.

Les cellules prothalliennes restantes formant enveloppe archégoniale, qui, malgré tous nos soins, n'ont pu être enlevées, ne sont pas capables d'assurer le développement de l'embryon. En effet, quel que soit le milieu nutritif utilisé, ces cellules se nécrosent et, par conséquent, elles ne peuvent jouer aucun rôle dans le développement ultérieur de l'embryon.

Pour observer le développement, les archégones ont été placés sur milieu minéral liquide (Knop additionné de la dose habituelle de la solution oligo-dynamique de Berthelot). On observe, au bout d'un mois, l'éclatement de l'enveloppe archégoniale nécrosée et la sortie de la première

feuille (*fig.* 2). Un certain nombre de feuilles se développent ensuite; elles ont une taille plus grande et une structure de plus en plus compliquée (*fig.* 3). Sur ce milieu, nous n'avons *jamais* observé une sortie de racine, pas même de la première. L'initiale de celle-ci est cependant différentiée, mais elle ne se recloisonne pas, et l'octant racine reste toujours dans le même état (*fig.* 4), même après plusieurs mois de culture.

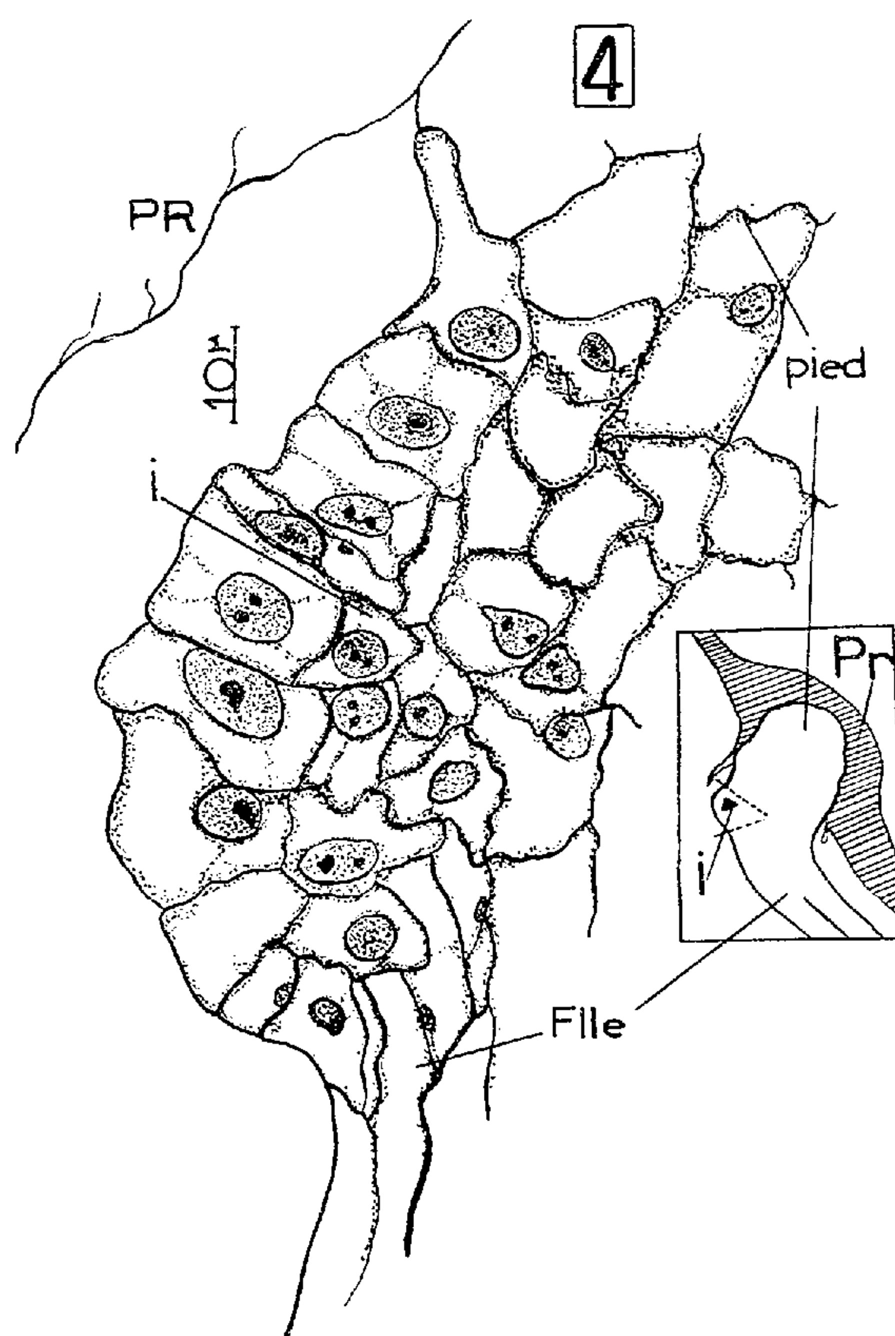


Fig. 4. — Coupe dans l'octant de la racine d'un embryon cultivé durant deux mois. L'initiale *I* est présente, mais plus ou moins écrasée et non fonctionnelle. *Pr*, prothalle.

Nous nous sommes demandés à quoi était due l'absence de toute racine. La cause en est-elle l'influence asphyxiante du milieu liquide (le manque d'oxygène empêchant la rhizogénèse); est-ce une sorte d'adaptation biologique au milieu humide, comme le pensent certains auteurs à propos d'Hymenophyllacées dépourvues de racine; ou l'absence du prothalle qui fournirait à l'embryon une ou plusieurs substances rhizogènes ? Différentes expériences permettent déjà de penser que la dernière hypothèse est la plus vraisemblable. En effet, les archégones de prothalles entiers cultivés sur le même milieu liquide, produisent des sporophytes munis de racines. De plus, sur milieu minéral gélosé ou sur silico-gels, les jeunes plantules

issues d'archégones isolés, comme il a été dit précédemment, sont également dépourvues de racines. Enfin, nous avons pu obtenir des sporophytes normaux à partir d'archégones fécondés isolés, comme il a été dit plus haut et cultivés sur milieu liquide contenant, outre les éléments minéraux, une ou plusieurs substances reconnues pour leurs qualités rhizogènes

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) En particulier, G. Hurel-Py, *Rev. Gén. Bot.*, 57, 1950, p. 637.

(2) Y. Parès, *Ann. Sc. Nat.*, *Bot.*, 11e série, 1958, p. 1-120.

(3) L. Sossountzov, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 815, 1257 et 1726.

(4) Taylor A. Steeves et I. M. Sussex, *Amer. J. Botany*, **44**, 1957, p. 665-673.

(5) Il est pratiquement impossible sur le vivant d'avoir une certitude absolue de l'état de l'œuf au moment de son isolement.

BOTANIQUE. — *Étude expérimentale sur les épines et les aréoles de* Pereskia aculeata *Plum.* (*Cactacée*). Note de MM. **René Nozeran** et **Pierre Neville**, transmise par M. Louis Emberger.

Il est possible, chez *Pereskia aculeata* Plum., de provoquer l'apparition d'organes intermédiaires entre épines et feuilles. L'étude de leur structure, jointe aux indications fournies par l'ontogénie, et, dans certains cas, par l'analyse phyllotaxique, permet d'interpréter les épines comme feuilles modifiées portées par des rameaux courts, l'ensemble constituant l'aréole.

De nombreux auteurs ont cherché à déterminer la valeur morphologique de l'aréole, et, plus spécialement, des épines des Cactacées. En particulier, Goebel (1), Boke (2), (3), interprètent ces dernières comme des feuilles, Schumann (4), Velenovsky (5) comme des émergences; Plantefol (6), (7), avec des réserves, les considère comme une partie différenciée de la feuille à la base de laquelle elles se trouvent.

Pereskia aculeata Plum. s'est révélé comme étant un bon matériel d'études. Chez cette Cactacée, à l'aisselle des feuilles, qui sont, on le sait, bien développées, se différencie une aréole. Celle-ci est pourvue, plus ou moins précocement, de deux épines, puis progressivement, d'un nombre plus important (nous en avons dénombré jusqu'à 18). Ces épines, dépourvues de vascularisation (*fig.* 1), sont constituées par un épiderme *ep* entourant un tissu sclérenchymateux (*scl*), devenant fibreux vers l'intérieur (*fib*).

Leur transformation est très facile à provoquer, au moins à certaines périodes de l'année; nous avons obtenu de bons résultats pendant les mois d'été. Il suffit, pour cela, de sectionner le sommet de l'axe feuillé (A_0), à un niveau déterminé; le résultat n'est pas le même, suivant que l'ablation est pratiquée au-dessus d'une aréole présentant des épines ou encore

dépourvue d'épines, ou bien au-dessus d'une aréole n'en possédant qu'à l'état d'ébauches visibles.

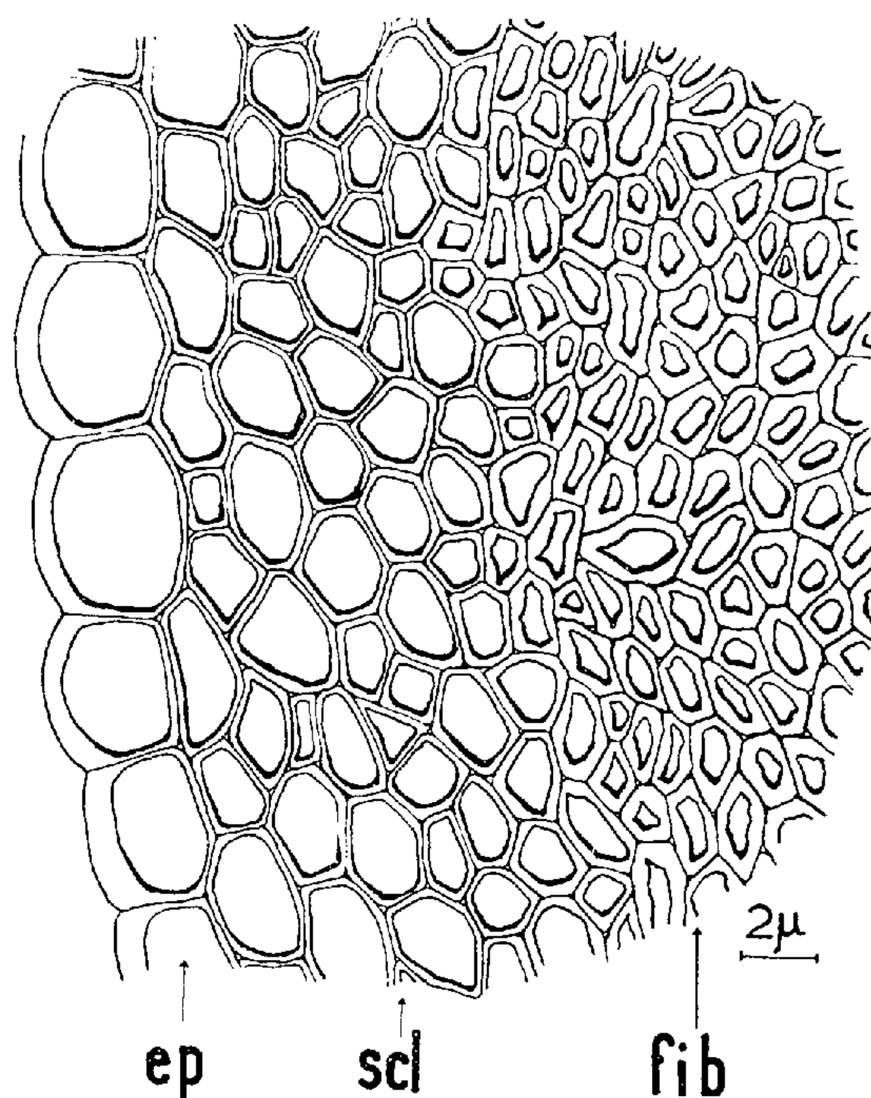


Fig. 1. — Portion de coupe transversale d'une épine montrant les tissus constitutifs. (*ép.*, épiderme; *scl.*, sclérenchyme; *fib.*, fibres.)

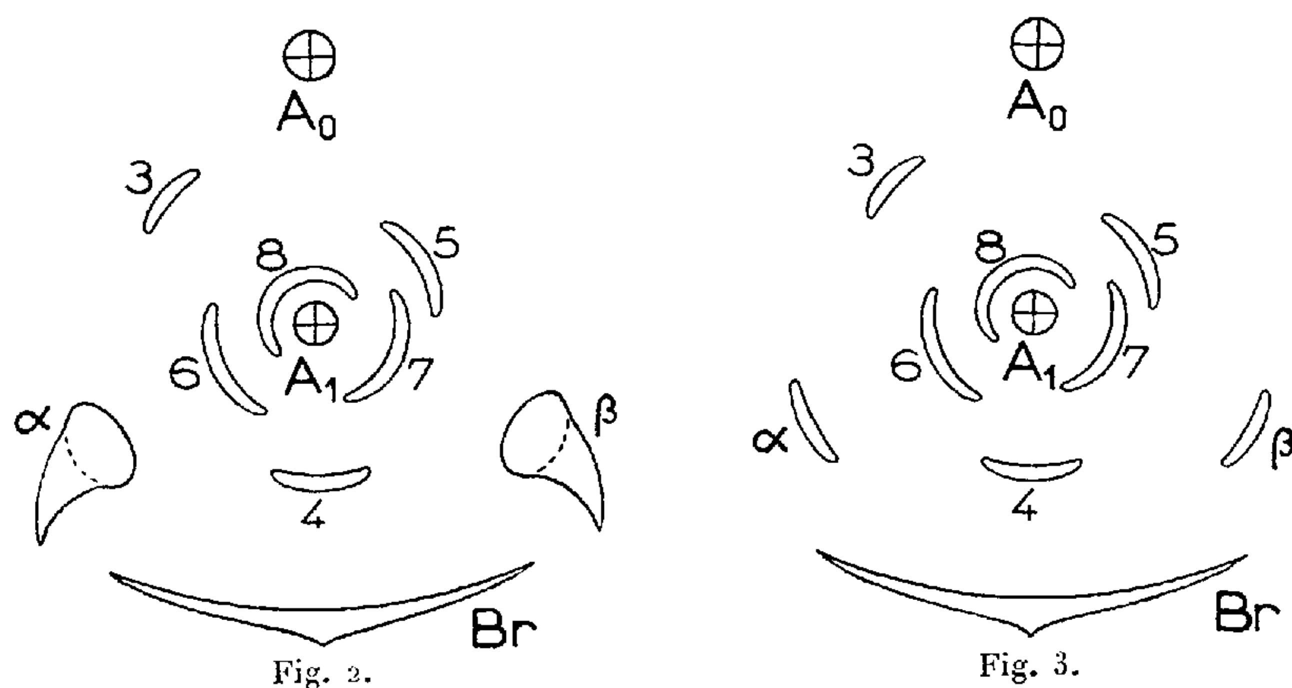


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 2. — Diagramme (un des types) d'un rameau A_1 développé à partir d'une aréole pourvue déjà de deux épines bien différenciées α, β.

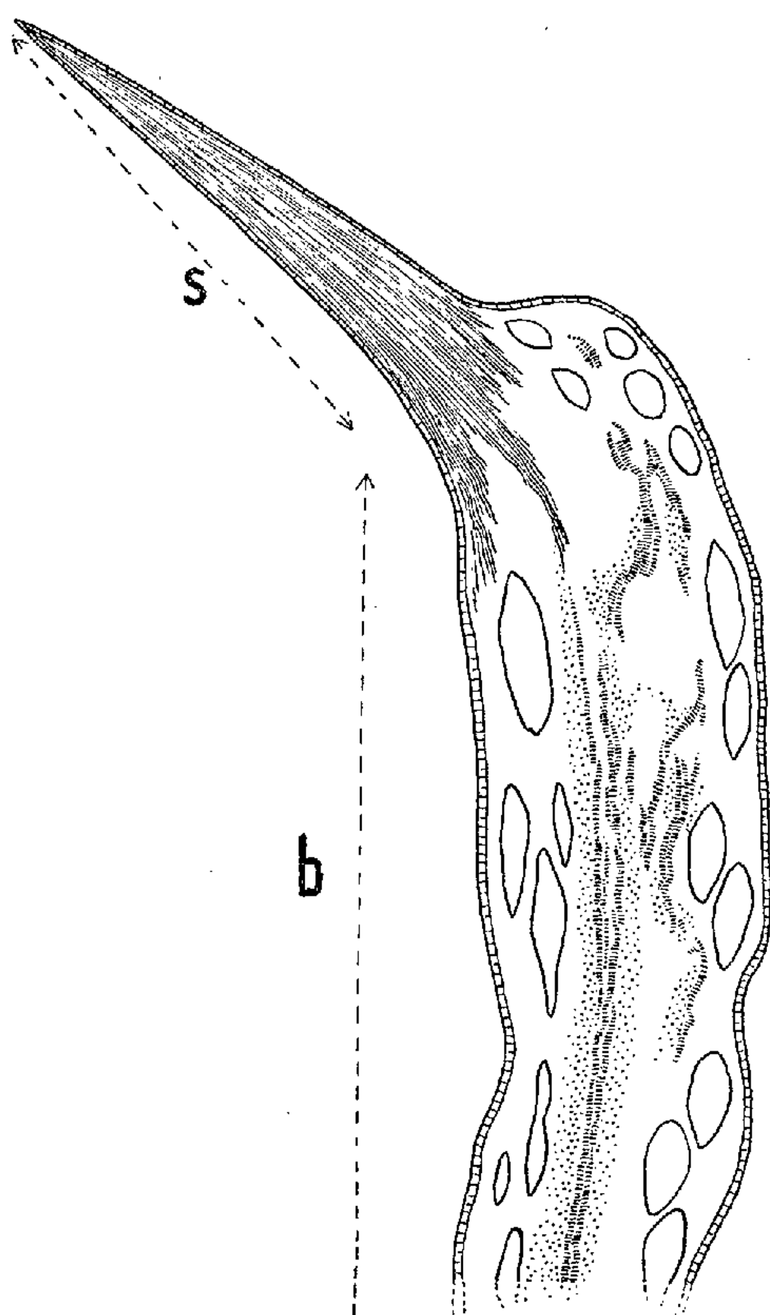
A_0, axe portant l'aréole développée en position axillaire de la feuille-bractée *Br*. 3, 4, 5, 6, 7, 8 sont des feuilles.

Fig. 3. — Diagramme (un des types) d'un rameau A_1 développé à partir d'une aréole encore dépourvue d'épines. α, β, 3, 4, 5, 6 sont des feuilles.

Si la section est faite au-dessus d'une aréole déjà munie d'épines (*fig.* 2), on constate, au bout de quelques jours, que l'aréole se transforme en un

rameau long A_1, muni, au-dessus des épines α et β, de feuilles typiques, 3, 4, 5, 6, ...

Si l'abscission a été pratiquée au-dessus d'une aréole dépourvue d'épines au moins à l'état visible, c'est-à-dire très proche du sommet de l'axe A_0, on obtient le même résultat, à cette différence près que le rameau résultant (*fig.* 3), ne présente pas d'épines à sa base, mais uniquement des



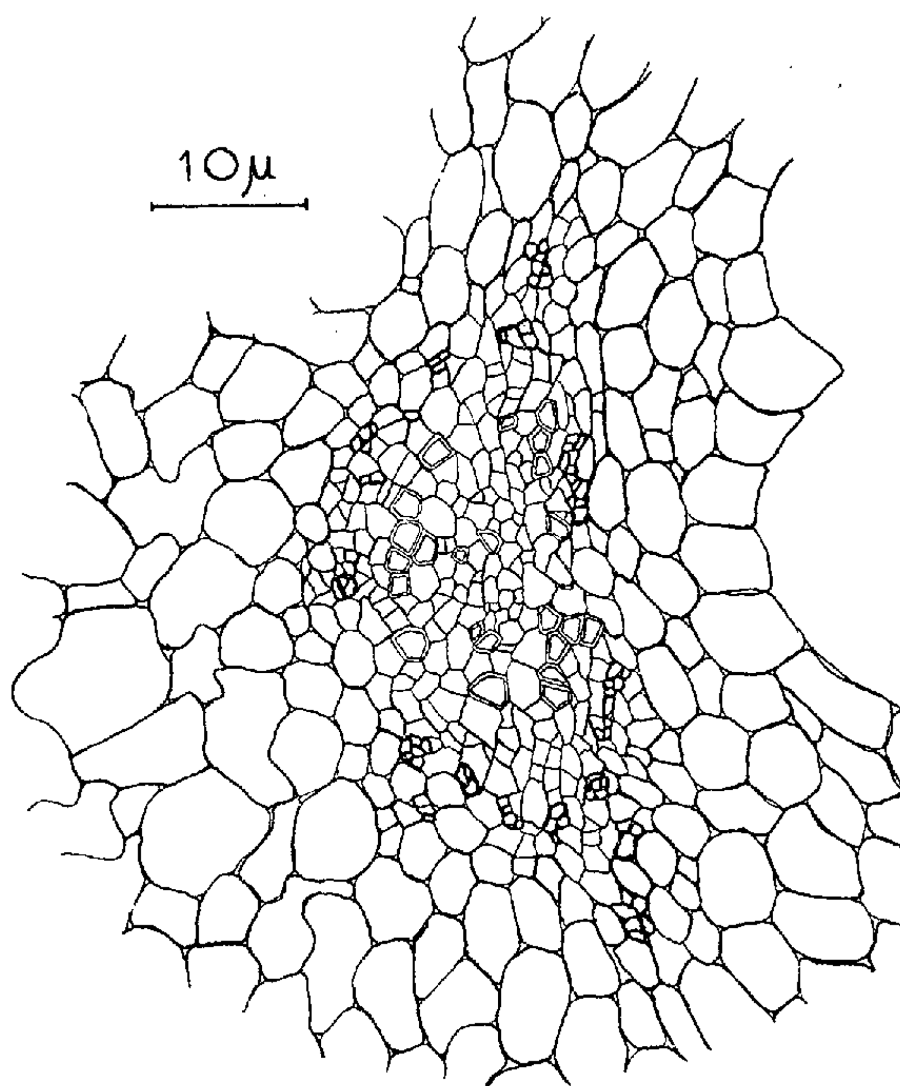


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Coupe longitudinale schématique d'une pièce mi-épine *s*, mi-feuille *b*.
Fig. 5. — Portion de coupe transversale montrant la vascularisation dans la partie foliaire (*fig.* 4 *b*) de la pièce mi-épine, mi-feuille.

feuilles α, β, 3, 4, 5, 6, ... Les premières feuilles différenciées, à la partie inférieure, sont plus petites, bractéales et occupent la position qu'auraient occupé les premières épines de l'aréole de la figure 2. Signalons que Boke [3] a déjà montré, sur d'autres espèces, que les épines sont disposées suivant les mêmes règles que les feuilles.

Mais, les observations les plus intéressantes peuvent être faites en sectionnant le bourgeon terminal au-dessus d'une aréole présentant de petites ébauches d'épines, à peine visibles. Le sommet de chacune d'elles (*fig.* 4), constitué normalement par une pointe *s* non vascularisée, ne

change pas de structure. Par contre, sa base *b*, qui se différencie ensuite, devient relativement large, charnue. L'étude anatomique (*fig.* 5), révèle qu'elle est vascularisée. Elle présente les caractères d'une petite feuille. En définitive, on obtient un organe constitué par une partie basale typiquement foliaire, surmontée par une épine plus ou moins longue, suivant le moment où le mécanisme a été déclenché par l'ablation du bourgeon.

L'épine apparaît donc comme une formation foliaire dont la modification est sous la dépendance humorale du bourgeon feuillé terminal. Cette interprétation concorde d'ailleurs avec les données de l'ontogénie, étudiée par Boke ([2]), ([3]). Elle est aussi confirmée par l'analyse phyllotaxique comparée, plus précisément dans les cas où il n'y a pas eu des avortements d'organes foliaires.

Quant à l'aréole, c'est un rameau court produisant un nombre plus ou moins élevé de feuilles transformées en épines.

([1]) *Pflanzenbiologische Schilderungen*, Marburg, 1889.
([2]) *Amer. J. Bot.*, 31, 1944, p. 299-316.
([3]) *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 619-637.
([4]) *In* ENGLER PRANTL, *Die Natürlichen Pflanzenfamilien*, III, Teil, VI *a*, 1894, p. 157-205.
([5]) *Vergleichende Morphologie der Pflanzen*, 2, Teil, Prag, 1907.
([6]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1150.
([7]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 834.

ALGOLOGIE. — *Sur les constituants membranaires de quelques Bangiales.* Note de Mlle **MARIE-LOUISE PRIOU**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude des Bangiales nous a montré que les *Bangia* marines et d'eau douce, ainsi que les *Porphyra*, possèdent une membrane pectique dont la cuticule fixe les colorants « dits de la callose », tandis que la membrane des *Erythrotrichia* présente des caractères bien différents de ceux des Bangiacées.

La nature pectique de la membrane des *Bangia* n'étant reconnue que par les réactifs colorants, il nous a semblé intéressant de contrôler celle-ci par l'action d'enzyme spécifique. Nous avons fait agir, pendant quelques heures, à 30°, sur des filaments frais du *Bangia fuscopurpurea* (Dill.) Lyng., l'enzyme pectolytique commerciale, liquide, « Panzym rapide », utilisée pour rendre soluble les substances pectiques des moûts de pommes. Nous avons constaté que la partie pectique des membranes est entièrement liquéfiée, mais que la cuticule persiste. La nature pectique est ainsi confirmée et il apparaît que les substances pectiques de ces algues sont voisines — sinon identiques — de celles des fruits de certaines phanérogames.

Les colorants dits « de la callose » tels que : le bleu coton, la benzoazurine, la benzopurpurine, la rosazurine, la coralline jaune sodée, le rouge

Congo et l'acide phosphorique iodé colorent la cuticule, très fine, de cette espèce. Sur coupes, la membrane se colore au rouge de ruthénium, alors que la cuticule qui, le plus souvent, se décolle légèrement, ce qui en facilite l'observation, reste incolore.

Des coupes faites dans les *Porphyra umbilicalis* (Lin.) Kütz. et *linearis* Grév. nous ont montré, sous l'action des réactifs, que la cuticule se comporte comme celle des *Bangia*.

Lors des divisions cellulaires, quelques cellules, de la partie monosiphonée des filaments de *Bangia*, dégénèrent, puis meurent; leur cytoplasme disparaît peu à peu, mais des vestiges membranaires de ces cellules subsistent quelque temps, intercalés dans chacun des filaments. En examinant un grand nombre de ceux-ci, tous les stades de cette destruction peuvent être observés. Nous avons constaté que ces membranes, en voie de disparition, se comportent vis-à-vis des colorants et de l'enzyme exactement comme la cuticule des filaments. Sous l'action du mélange, en parties égales, d'acide sulfurique et d'acide acétique, la cuticule du filament n'est pas détruite, les restes membranaires résistent, eux aussi, à ce réactif et se trouvent expulsés du filament vidé. Ils apparaissent, dans la préparation, sous forme de manchons cylindriques dont la hauteur peut être réduite à quelques microns.

L'étude du *Bangia atropurpurea* (Roth.) Ag., algue d'eau douce, provenant des bassins filtrants de Saint-Maur, nous a permis de constater la similitude absolue, du point de vue membranaire, de ces deux espèces de *Bangia*.

Nous devons donc, en ce qui concerne leur constitution, rapprocher la cuticule et les vestiges membranaires, des cellules détruites, chez les Bangiacées. Les membranes des cellules dégénérées subissent peut-être, après la destruction du contenu cellulaire, des modifications moléculaires qui leur permettent de fixer, comme la cuticule (fine enveloppe protectrice en contact avec le milieu extérieur), les colorants dits « de la callose ». Il est possible aussi que la cellule sécrète d'abord une enveloppe de nature callosique ou voisine de celle-ci, qui se trouve, par la suite, englobée dans des couches pectiques; lors de la division cellulaire suivie de dégénérescence, la substance pectique disparaîtrait et seul le cadre initial, susceptible de fixer les colorants dits « de la callose », subsisterait.

L'étude d'une autre Bangiale : *Erythrotrichia Welwitschii* (Rup.) Bat. nous a montré, du point de vue membranaire, des caractères très différents : la membrane est cellulosopectique et la partie cuticulaire, d'une finesse extrême, rendant l'observation fort délicate, ne se colore pas par le bleu coton, mais semble fixer le rouge de ruthénium.

L'étude membranaire des Bangiales complète les caractères distinctifs des deux familles de cet ordre : les Bangiacées comprenant les *Bangia* et

les *Porphyra*, et les Érythropeltidacées auxquelles appartient l'*Erythrotrichia*.

(*Laboratoire maritime de Dinard, Muséum National d'Histoire naturelle.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la reproduction sexuelle du* Cystopus Portulacæ *D. C.* Note de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

Contrairement à ce qu'il a été dit jusqu'ici, chez le *Cystopus Portulacæ*, les phénomènes nucléaires se déroulent de la même façon que chez les autres *Cystopus* et les Péronosporacées. L'oospore mûre est binucléée et devient plurinucléée à la germination, à la suite de divisions répétées de ses deux noyaux.

Dans une Note [1] et dans un Mémoire [2] récents, nous avons démontré que chez les Péronosporacées, champignons parasites de divers végétaux, notamment des Crucifères, l'acte de fécondation est représenté par les fusions des noyaux disposés par paires dans le jeune oogone. Ce dernier n'est autre chose que l'extrémité d'un filament mycélien renflé en un corps arrondi et séparé du reste par une cloison. Les noyaux qui se fusionnent proviennent du mycélium.

L'oogone peut être isolé, entouré seulement par les cellules de l'hôte, ou peut avoir à ses côtés un, deux ou plusieurs articles mycéliens de taille diverse et possédant un nombre de noyaux plus ou moins restreint. Ces articles, que la plupart des auteurs ont pris pour des anthéridies, ne représentent que l'extrémité d'une ramification du même filament ou d'une hyphe voisine, ou simplement la cellule basale de l'oogone. Aucune communication ne s'établit entre ces articles et l'oogone; par conséquent, l'anthéridie et le canal de copulation n'existent pas. L'oogone est une cellule plurinucléée indépendante à l'intérieur de laquelle s'effectuent les divers phénomènes nucléaires : fusions et divisions.

Après deux divisions successives et simultanées des noyaux de fusion, et dont la première est une méiose, les noyaux-fils se dirigent vers la périphérie de l'oogone, dans le périplasme, sauf deux, qui restent au centre, dans l'ooplasme. Ces derniers deviennent les noyaux de l'oospore. Une membrane plus ou moins épaisse délimite finalement cette cellule qui s'est chargée de substances de réserve lipoprotéiques. Sous cet aspect, le champignon peut se maintenir un temps plus ou moins long.

Ce mode d'évolution a été trouvé dans toutes les espèces étudiées précédemment. Nous n'avions pas eu alors à notre disposition le *Cystopus Portulacæ* qui offre, selon certains auteurs, comme le *C. Bliti*, un caractère spécial concernant les phénomènes nucléaires. En effet, d'après F. L. Stevens, chez ces deux espèces l'oospore ne renferme pas deux noyaux

seulement, mais un grand nombre dépassant la centaine et disposés par paires. Ces noyaux, dont la moitié est d'origine oogoniale et l'autre moitié vient de l'anthéridie par le canal de fécondation, passent l'hiver sans changement jusqu'à la germination. D'après Tsang, ces noyaux mâles et femelles s'accouplent lentement de sorte que la spore mûre renferme de nombreux noyaux fusionnés qui sont aussi petits que les noyaux végétatifs et très difficiles à voir étant masqués par de nombreuses sphérules qui remplissent l'oospore. Enfin, Berlèse décrit l'oospore mûre comme uninucléée, puis plurinucléée, les nombreux noyaux provenant de la division répétée de son noyau de fusion.

Nous avons pensé que l'examen de l'une de ces deux espèces était nécessaire pour compléter nos observations sur ce grand groupe de champignons parasites. Nous avons pu combler cette lacune grâce à M. J. Barthelet, Directeur à la Station de Pathologie végétale d'Antibes, qui nous a procuré, en août dernier, un matériel abondant, montrant tous les stades du développement de ce champignon dans les feuilles de *Portulaca oleracea*. Disons de suite qu'un examen détaillé nous permet d'affirmer que les phénomènes nucléaires ainsi que la marche de l'évolution se déroulent de la même façon que chez les autres *Cystopus* et Péronosporacées.

L'abondance d'oospores en germination, fait assez rare chez les autres *Cystopus* (*C. candidus*, *C. Tragopogonis*, etc.), a pu peut-être prêter à confusion et conduire à une interprétation différente de la nôtre. En effet, dans une même coupe, on trouve entremêlées des oospores brun jaunâtre et munies à la surface d'aspérités, riches en globules fortement colorés en noir par l'hématoxyline, et d'autres, à membrane lisse et hyaline. Dans les premières, la méthode Helly-Feulgen permet de distinguer la présence de deux noyaux plus ou moins rapprochés et au repos complet. Ces noyaux se caractérisent par une faible coloration en rose pâle qui contraste avec celle des noyaux du périplasme et qui montrent un réseau de chromatine et des chromocentres d'un beau rouge violacé. Certes, la présence de ces deux noyaux déchromatinisés peut facilement échapper à l'examen dans des préparations obtenues après l'emploi de fixateurs à base d'acide osmique et colorées à l'hématoxyline, méthode employée par nos prédécesseurs.

D'autres oospores ont germé; leur membrane se dissout pendant que les réserves s'épuisent. Les deux noyaux, après avoir retrouvé leur chromaticité, se divisent plusieurs fois. Nous avons rarement rencontré des mitoses dans les oospores, celles-ci s'effectuant aussi rapidement que dans le cas des noyaux végétatifs des champignons supérieurs. Par contre, les images montrant, entre les débris de la membrane en dissolution, une vésicule ou sporange remplie de noyaux très chromatiques, ne sont pas rares. Parfois, les noyaux-fils sont rapprochés l'un de l'autre, mais ce rappro-

chement est de courte durée, car, aussitôt libérée de la membrane, la vésicule s'allonge, se ramifie, acquiert un état mycélien pendant que les noyaux s'écartent, se dispersent et continuent à se diviser pour donner les noyaux du futur mycélium. Celui-ci circule entre les cellules de l'hôte, infectant des régions saines, sort à la surface de la feuille par les stomates et produit les conidiophores et les conidies.

Toutes les figures cinétiques, aussi bien dans l'oospore, dans les jeunes articles mycéliens et dans l'oogone, sont à huit chromosomes. En méiose, la taille de ces derniers est deux fois plus élevée, car ils ont une valeur double.

Les noyaux sont disposés irrégulièrement dans les articles mycéliens qui sont plus ou moins larges; parfois, des couples s'organisent, mais ce n'est qu'à la fin de la vie végétative que les noyaux s'apparient et se fusionnent dans l'oogone, en vue de la formation d'une nouvelle génération.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2787.
(2) *Revue de Mycologie*, 23, fasc. 4, 1958.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la néoformation de mitochondries à partir du phragmoplaste, dans le méristème radiculaire du Blé.* Note (*) de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Tandis que s'élabore la plaque cellulaire, des infrastructures membraneuses apparaissent, *de novo*, dans la substance du phragmoplaste; elles construisent de l'ergastoplasme, des dictyosomes et, peu après, des mitochondries. Ces faits sont favorables à la nature primitivement unique des membranes plasmiques.

Des images électroniques, suggestives de la néoformation de mitochondries dans les cellules en télophase, nous posaient, depuis plusieurs mois, la question de savoir si, par le jeu de mouvements éventuels de cyclose, des constituants du cytoplasme pouvaient se mêler à la substance du phragmoplaste, avant la fin du fonctionnement de ce dernier. Une réponse négative à cette question nous est fournie par les réalisations cinématographiques du Docteur A. Bajer (1). Dans les cellules de l'albumen de diverses monocotylédones, il apparaît sans ambiguïté que la substance du phragmoplaste n'est nullement envahie par le cytoplasme périphérique, au cours de la cytodiérèse. Les publications de A. Bajer (1), qu'il nous a commenté lors d'une communication personnelle, montrent que l'ensemble de la figure achromatique conserve, pendant toute cette phase, une rigidité particulière telle que, dans sa circulation, le cytoplasme la contourne sans y pénétrer (*fig.* 1 du texte).

Nous pouvons, dans ces conditions, interpréter les structures qui appa-

raissent près de la plaque de cytodiérèse, entre les noyaux télophasiques, comme nées sur place aux dépens de la substance du phragmoplaste.

Cette dernière se montre d'abord homogène, vue au microscope électronique, lorsqu'elle se dégage des processus anaphasiques. Très rapidement apparaissent les vacuoles pectiques de la plaque cellulaire, ainsi que la striation qui, sur les images électroniques, se manifeste par des travées plus denses que la substance fondamentale ([2]).

Des « néoformations osmiophiles », corpuscules denses décrits dans les télophases d'*Allium cepa* ([2]), se retrouvent chez *Triticum vulgare*, mais moins nombreuses et moins opaques.

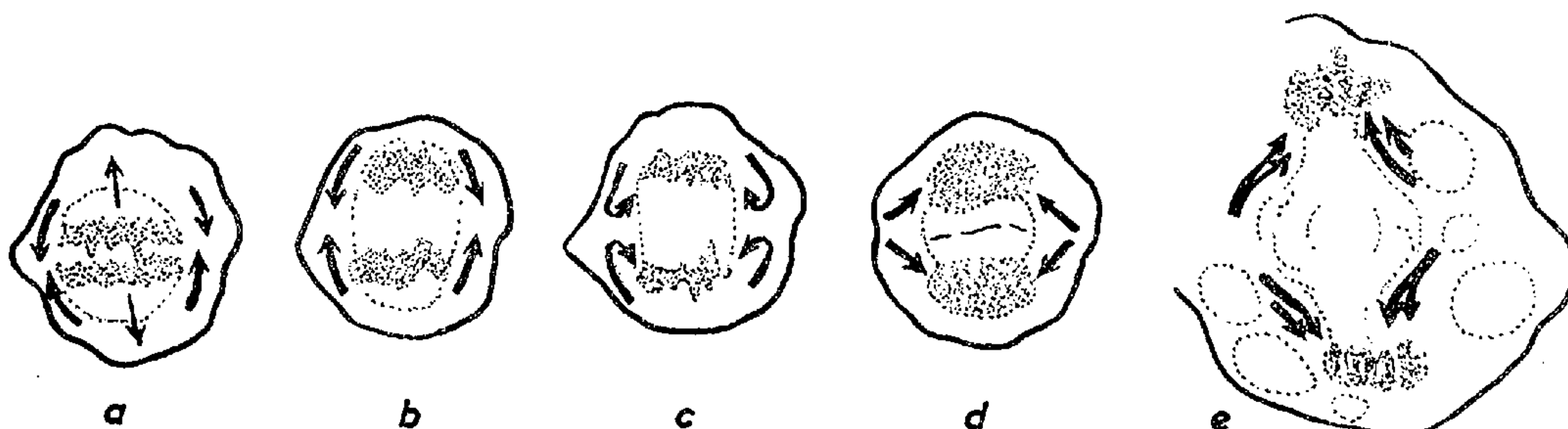


Fig. 1. — Reproduction de figures de A. Bajer ([1]), modifié selon communication personnelle), schématisant les mouvements du cytoplasme au cours de l'anaphase et de la télophase [cellules de l'albumen d'*Iris* (*a-d*) et de *Clivia* (*e*)].

Les télophases du Blé sont, par contre, remarquables par l'abondance des agencements lamellaires qui se forment dans le phragmoplaste. De nombreuses membranes plasmiques appariées naissent notamment le long des travées sombres. Ces membranes ont d'abord des caractères analogues à ceux du reticulum endoplasmique. De plus, on y trouve précocement des associations caractéristiques des dictyosomes. Ces deux types d'infrastructures se constituent donc visiblement *de novo*, dans le phragmoplaste, avant qu'on y trouve d'évidentes mitochondries. Ces dernières se montrent peu après, souvent nombreuses, *alors que la plaque cellulaire atteint à peine* la paroi de la cellule-mère (*pl.* I). A ce moment, les dispositions des membranes plasmiques esquissent fréquemment, *au voisinage immédiat* de la plaque cellulaire, des contours et des crêtes qui préfigurent des mitochondries en formation (*pl.* III, *m* ?). D'autres structures, en majorité plus éloignées de la plaque cellulaire, constituent d'indiscutables mitochondries de type méristématique (*pl.* II et III, *m*). Le contenu de ces mitochondries ressemble d'abord beaucoup à la substance où elles ont pris naissance. Il est probable qu'elles se verraient fort difficilement sur le vivant, même avec les meilleurs contrastes, de phase ou interférentiels. Par la suite, leur contenu se différenciera mieux du cytoplasme où elles se trouveront finalement mêlées.

Cette néoformation paraît durer quelque temps : la planche IV montre,

près d'une très jeune lamelle moyenne, dans l'espace étroit laissé par le rapprochement des noyaux, des agencements de crêtes (*m*), en continuité avec d'anciennes travées denses (*t*) du phragmoplaste, qui esquissent des mitochondries en formation.

Le rapprochement des noyaux, en fin de télophase, joint aux résultats microcinématographiques de Bajer ne laissent pas douter que les mouvements de cyclose n'atteignent pas le phragmoplaste tant qu'il reste fonctionnel. C'est, au contraire, la substance de ce dernier qui progresse dans le cytoplasme latéral, à la rencontre de la membrane de la cellule-mère.

Les détails de la néoformation des mitochondries demandent encore beaucoup de recherches. Les planches II et III montrent plusieurs cas de rapports évidents entre les mitochondries naissantes et les membranes de type ergastoplasmique (*pl.* II, m_1, flèche, et *pl.* III, flèches). Ces aspects sont favorables à la conception unitaire de Robertson ([3]) relative aux surfaces lamellaires plasmiques.

A côté des mitochondries, les phragmoplastes de *Triticum* montrent de nombreux proplastes dont la néoformation nous semble probable (notamment *pl.* IV, *pp*). Les conceptions classiques, relatives à la continuité génétique des constituants du chondriome végétal, doivent donc être remises en question.

Explication des Planches.

Toutes les figures concernent le méristème de la racine de *Triticum vulgare*.

Pl. I. — Télophase montrant la plaque cellulaire *pc* au moment où elle atteint la paroi de la cellule-mère, mais *avant qu'elle* s'y raccorde. Mitochondries (flèches), nées sur place dans la substance du phragmoplaste; *e* : reticulum endoplasmique; *d* : dictyosomes; *pp* : proplastes. (× 10 000.)

Pl. II. — Détail de la partie droite du phragmoplaste de la planche I. n_1, n_2 : les deux noyaux télophasiques; *mn* : membrane nucléaire; *pc* : plaque cellulaire; *m* : mitochondries naissantes; m_1 : mitochondrie encore caudée par un tractus ergastoplasmique flexueux, inséré au point marqué par une flèche. Le reste comme fig. 1. (× 30 000 env.)

Pl. III. — Détail de la partie gauche du phragmoplaste de la planche I. Mitochondries indiscutables (*m*) et ébauches de structures préfigurant des mitochondries naissantes (*m* ?), en rapport avec des lieux plus denses. Une continuité subsiste encore entre certaines mitochondries et l'ergastoplasme (2 flèches). Les mitochondries d'apparence inachevée sont les plus proches de la plaque cellulaire. Nombreux dictyosomes néoformés (*d*). Même légende que planche II. (× 30 000 env.)

Pl. IV. — Formation, *de novo*, de structures membraneuses (*m*) qui préfigurent des mitochondries (et vraisemblablement un proplaste *pp*) dans la mince couche de substance d'origine phragmoplastique que laisse, de chaque côté de la plaque cellulaire *pc*, le rapprochement des noyaux (*n*) à la fin de la télophase. Ces structures sont souvent en continuité avec les travées denses *t* perpendiculaires à la plaque cellulaire. (× 60 000 env.)

(*) Séance du 9 février 1959.

PLANCHE I.



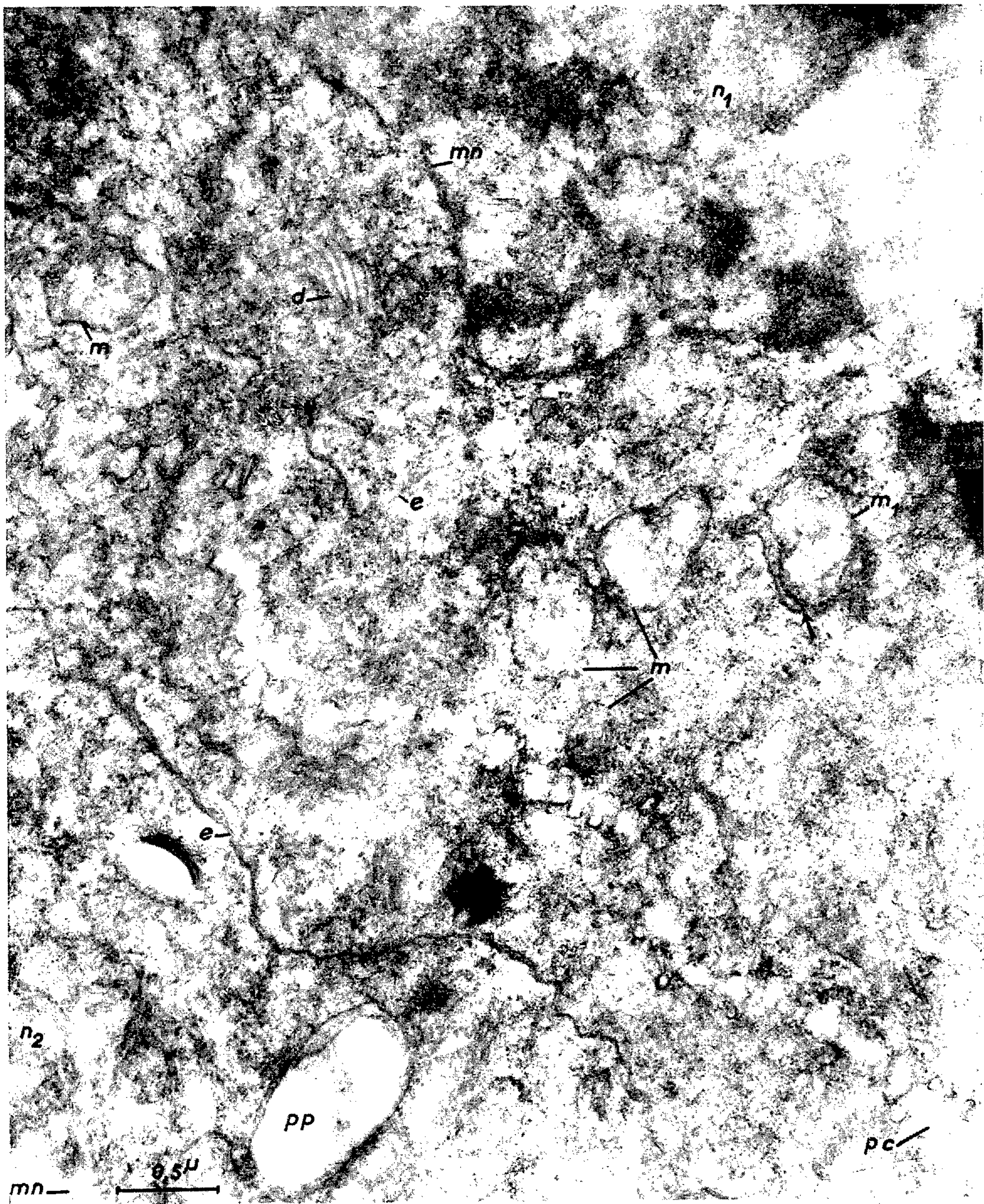
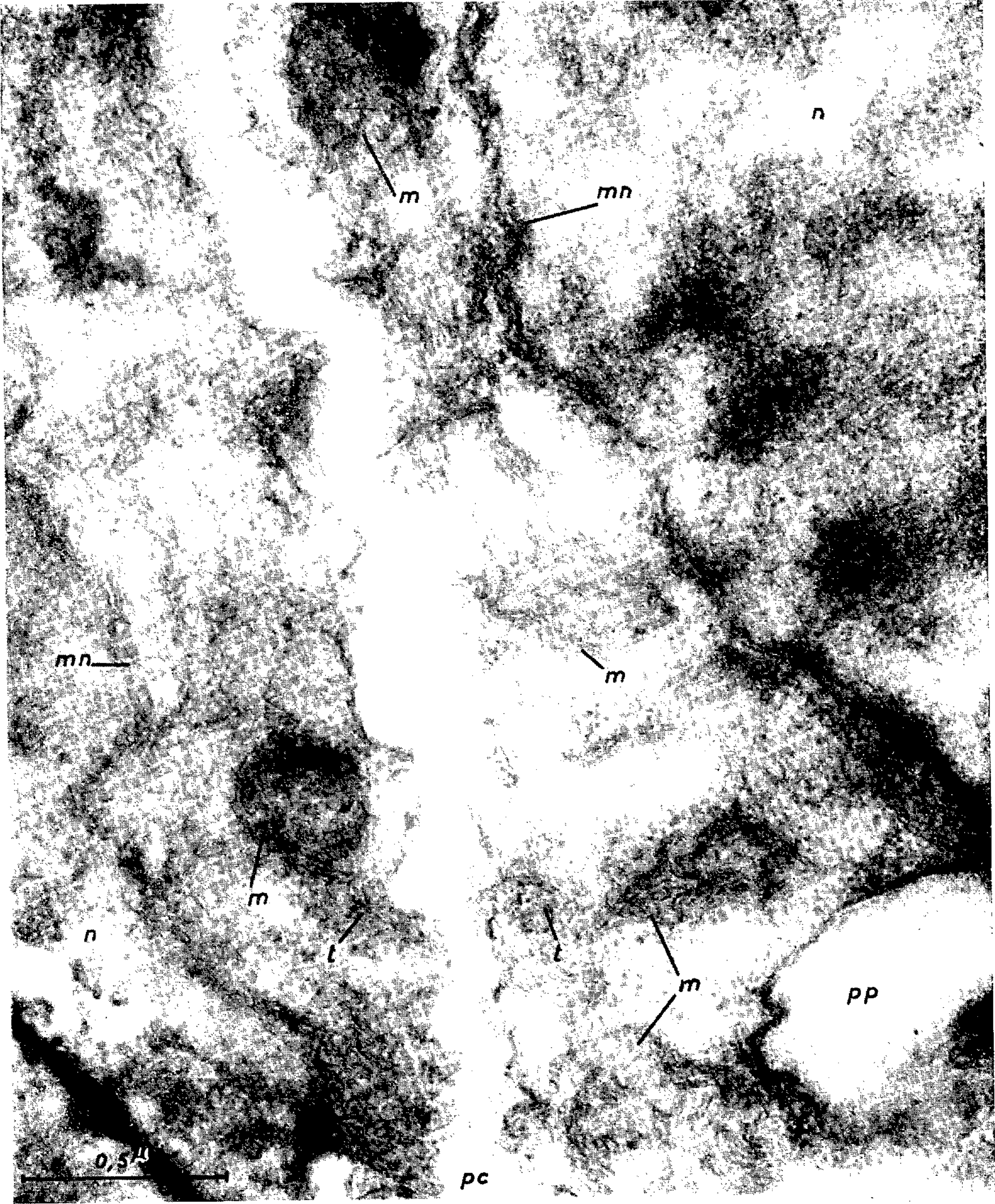

n1
mn
d
m
e
m1
m
e
n2
pp
0,5 μ
mn
pc

PLANCHE III.





m
mn
n
mn
m
m
t
t
m
n
pp
0,5 μ
pc

(1) A. Bajer, *Chromosoma*, 7, 1956, p. 558-607.
(2) R. Buvat et A. Puissant, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 233.
(3) J. D. Robertson, *IVe Congrès int. de micr. électr.*, Berlin, 1958 (sous presse).

(*Laboratoire de Botanique de l'École normale supérieure.*)

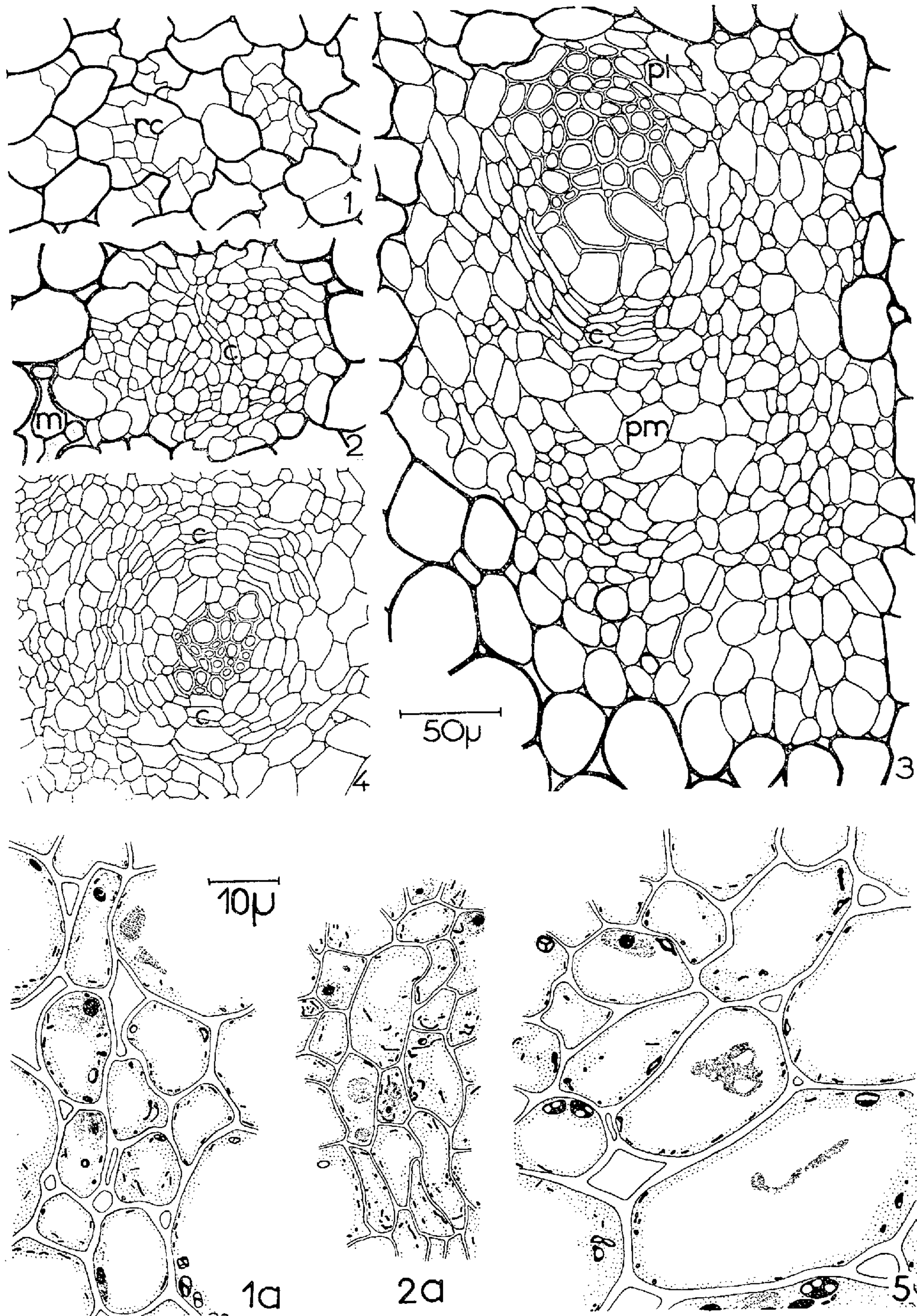
HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la formation de nodules dans de jeunes rameaux de* Prunus persica *L. infestés par* Taphrina deformans *(Berk) Tul.* Note de M. **Leonardo Caporali**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans de jeunes rameaux de *Prunus persica* L. infestés par *Taphrina deformans* (Berk) Tul. certaines cellules corticales hypertrophiées se recloisonnent et produisent des nodules de petites cellules dédifférenciées qui édifient à leur intérieur un cambium médian ou périphérique. Ce dernier produit, d'un côté, des éléments qui lignifient leurs parois, de l'autre, des cellules qui s'intègrent à celles du parenchyme tumoral.

Nous avons précédemment décrit (1) les principales modifications histocytologiques qui accompagnent la formation des tumeurs dans les jeunes rameaux de *Prunus persica* L. infestés par *Taphrina deformans* (Berk.) Tul.

Nous étudierons ici plus spécialement la structure et l'évolution de nodules qui apparaissent dans les tumeurs âgées et dont nous avons déjà signalé la présence (1). Très nombreux, ces nodules naissent à partir d'un petit nombre de cellules hypertrophiées et différenciées du parenchyme tumoral, qui se recloisonnent en se dédifférenciant (*fig.* 1, rc). Il en résulte des cellules de petite taille (6 à 15 μ de diamètre) entourées d'une mince membrane de 0,5 à 1 μ d'épaisseur. Elles renferment une vacuole centrale et un noyau sphérique ou lenticulaire de taille moyenne (*fig.* 1 *a*). Leur chondriome est constitué d'éléments généralement courts, mais il montre toujours des formes en bâtonnets, renflés à leurs extrémités et quelques petits plastes amylifères. *Ces cellules sont donc partiellement dédifférenciées.* Cet aspect cytologique se maintient, tandis que les nodules grandissent par prolifération cellulaire. A l'intérieur de ceux-ci, certaines cellules subissent ensuite une dédifférenciation plus accentuée. De petite taille, elles prennent une forme aplatie (*fig.* 2 *a*); elles possèdent un cytoplasme abondant bien que largement vacuolisé, et renferment un chondriome court. Leur noyau montre un gros nucléole. L'acquisition de ces caractères histocytologiques annonce la naissance d'un cambium (*fig.* 2, c).

En effet, ce cambium (*fig.* 3, c) produit sur ses deux faces des éléments de structure différente : d'un côté, des cellules dont la membrane demeure mince (*fig.* 3, pm) et qui possèdent un noyau de taille moyenne et des chondriosomes courts; de l'autre côté, des éléments dont la paroi s'épaissit considérablement et se lignifie (*fig.* 3, pl). Les épaississements, observés



Figures 1 à 5 (Regaud-hématoxyline).

Fig. 1. — Cellules hypertrophiées du parenchyme tumoral en voie de recloisonnement (rc).

Fig. 1 *a*. — Aspect cytologique d'un jeune nodule.

Fig. 2. — Nodule édifiant un cambium médian (c); le mycélium parasite (m) reste dans le parenchyme.

Fig. 2 *a*. — Aspect cytologique du cambium; chondriome abondant et court, plastes rares.

Fig. 3. — Nodule en cours d'évolution. Cambium médian (c) édifiant d'un côté des éléments à parois lignifiées (pl) et de l'autre des éléments à parois minces (pm).

Fig. 4. — Activité du cambium périphérique (c) d'un nodule évolué.

Fig. 5. — Cellules périphériques en cours de différenciation dans un nodule âgé.

en coupes longitudinales, sont de type réticulé et évoquent des trachéides normales.

Ces nodules adultes revêtent donc l'aspect de faisceaux rudimentaires situés de façon anarchique dans la masse du tissu tumoral. Leur orientation ne présente aucune uniformité, la partie lignifiée pouvant être située vers la zone corticale ou vers la zone médullaire de la tige. L'évolution des nodules est parfois différente. Le cambium peut se différencier à la périphérie du nodule primitif, sous forme d'assises circulaires (*fig.* 4, c). Il produit de nouveaux éléments sur les deux faces. La plupart des cellules formées vers l'intérieur montrent plus tard une paroi épaisse et lignifiée; vers l'extérieur elles demeurent petites et à paroi mince.

Dans les zones les plus périphériques des nodules, les cellules non lignifiées subissent ultérieurement de nouvelles modifications. Leur taille s'accroît considérablement. Une grande vacuole centrale se forme et repousse contre la membrane cellulaire un noyau lenticulaire. Dans la pellicule cytoplasmique des plastes se différencient et forment des vésicules amylifères (*fig.* 5). Ces caractères cytologiques les amènent à la structure des cellules tumorales hypertrophiées auxquelles elles s'intègrent bientôt. L'activité des nodules provoque donc ainsi une augmentation du nombre des cellules corticales hypertrophiées.

Les hyphes du parasite ne pénètrent que très rarement à l'intérieur des nodules. Leur action, bien qu'indirecte, induit cependant de profondes modifications histocytologiques.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3180.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude histophotométrique des composés pectiques colorés au rouge de ruthénium. Application à l'estimation relative des composés pectiques membranaires.* Note de M. **Louis Albertini**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude photométrique d'une pectine colorée au rouge de ruthénium montre que, pour des concentrations modérées en pectine, l'extinction indépendante de la concentration du colorant suit la loi de Beer. La méthode, extrapolée *in situ*, permet, dans des tissus végétaux, l'estimation comparée des composés pectiques par unité de surface membranaire, les modalités d'application étant respectées.

Le rouge de ruthénium, colorant basique de nature minérale, présente un ensemble de caractéristiques qui en font le meilleur indicateur des composés pectiques : bonne spécificité vis-à-vis de ces composés (1), absence du phénomène de surcoloration en fonction du temps, constance

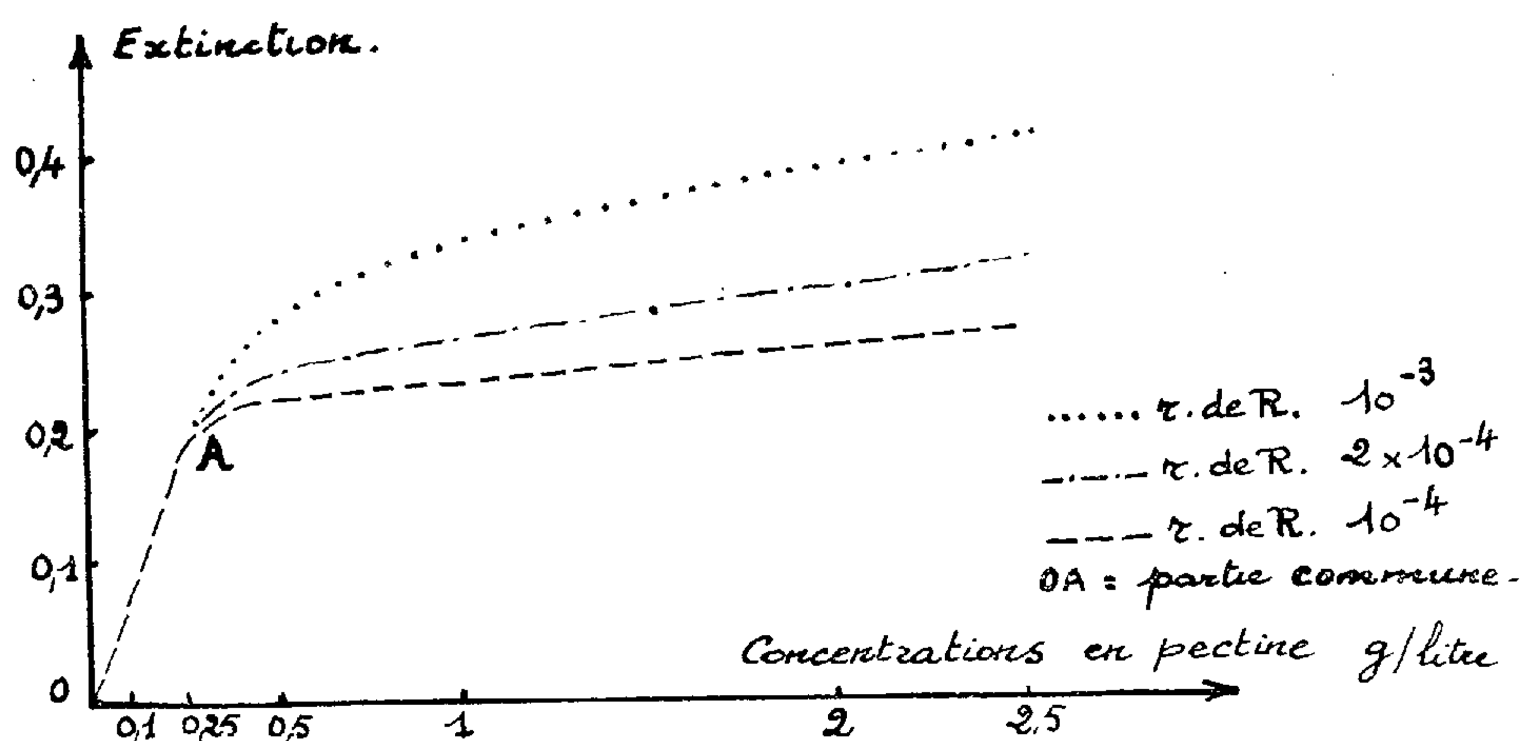
de coloration, quel que soit le mode de montage des coupes colorées. Ces qualités m'ont invité à réaliser une étude histophotométrique afin d'essayer de superposer, à la valeur qualitative connue de la coloration des composés pectiques par le rouge de ruthénium, une valeur quantitative.

L'étude histophotométrique a été menée en deux étapes :

1° Étude de la coloration d'une pectine *in vitro*;

2° Étude de membranes cellulaires végétales et comparaison des teneurs en composés pectiques de deux formes d'un même tissu.

A. *Étude* in vitro. — Des couches pectiques, occupant la dépression de lames à concavité, sont obtenues par séchage à partir de solutions de concentrations croissantes de pectine pure estérifiée à 35 %. Après collodionnage, coloration et montage à la glycérine, les lames sont éprouvées à l'histophotomètre de Lison. Les résultats sont résumés par le faisceau de courbes suivant :



Pour les faibles teneurs en pectine, l'extinction est indépendante de la concentration de la solution colorante; de plus, OA étant assimilable à une droite, la loi de Beer est applicable : en effet, l'épaisseur de la couche pectique est proportionnelle à la concentration de la solution de pectine. Pour des concentrations de pectine supérieures à 0,25 g/l, correspondant à des couches de pectine pure entièrement déshydratée, d'épaisseur supérieure à 0,5 μ, l'extinction devient une fonction logarithmique dont la variation dépend aussi de la concentration de la solution colorante; mais la loi de Beer n'est pas applicable.

Pour connaître l'influence des radicaux méthyle de la pectine sur la coloration, nous avons désestérifié la pectine en utilisant la méthode de Wichmann et Chernoff [2]. L'acide pectique précipité est remis en solution dans une quantité d'eau telle que le volume de la solution d'acide pectique soit identique au volume de la solution de pectine initiale, afin que les

deux solutions contiennent le même nombre de noyaux galacturoniques par unité de volume. Les mesures histophotométriques montrent que le radical méthyle n'intervient pas dans la coloration; celle-ci semble être uniquement fonction du nombre de noyaux galacturoniques par unité de surface.

Il en résulte que la comparaison des extinctions données par les membranes de deux tissus différents permet l'estimation relative directe des teneurs en composés pectiques de ces membranes. La méthode procède, en fait, à l'évaluation comparée de la densité en noyaux galacturoniques par unité de surface membranaire, ce qui constitue l'image la plus fidèle des protopectines elles-mêmes.

B. *Application* in situ. — Comparaison des teneurs en composés pectiques de deux formes d'un même tissu (parenchyme cortical de rameau de Pêcher), l'une saine, l'autre réagissant à une attaque de *Coryneum Beijerinckii* Oud.

Le tissu est fixé au mélange de Barnett (acide trichloracétique à 1 % dans l'alcool à 80°) et inclus à la paraffine. Sur les coupes, où se rencontrent, côte à côte, tissu sain et tissu réactionnel, seules les membranes cellulaires se présentant perpendiculairement au faisceau lumineux de l'histophotomètre sont éprouvées.

TABLEAU I.

	Tissu sain.			Tissu réactionnel.		
	Extinction D. O. (en centièmes).	Nombre de membranes.	Écart type.	D. O. (en centièmes).	Nombre de membranes.	Écart type.
Échantillon n° 3 (rouge de r. : 2.10^{-4})........	18,5	35	1,95	24,4	30	3,6
Échantillon n° 3′ (rouge de r. : 10^{-3})..........	18,3	50	1,5	23,6	50	2,7

La comparaison des deux moyennes relatives au même échantillon (test de Student) conduit à noter une différence hautement significative dans chaque cas. D'autre part, en comparant les moyennes relatives au tissu sain, on constate qu'au facteur d'individualité près, elles sont semblables, quelle que soit la concentration en colorant. Il en va de même pour le tissu réactionnel; nous nous trouvons par extrapolation sur le segment OA des courbes précédentes pour chacune des formes de tissu étudié. La loi de Beer s'applique alors. Après simplifications, nous obtenons :

$$\frac{d'}{d} = \frac{m'}{m}; \qquad \frac{m'}{m} = \frac{24,0}{18,4}; \qquad \frac{m'}{m} = 1,30;$$

m et m' étant les masses respectives de composés pectiques par unité de

surface membranaire du tissu normal et du tissu réactionnel, d et d' les moyennes des extinctions relatives aux deux tissus; le tissu réactionnel a donc une teneur en composés pectiques par unité de surface membranaire supérieure de 30 % à la teneur en composés pectiques du tissu sain.

Discussion et conclusion. — La différence chimique existant entre la pectine étudiée *in vitro* et les composés pectiques de la membrane cellulaire constitue la principale objection à l'extrapolation *in situ* de l'expérience faite *in vitro*. Cependant le fait que la coloration soit due essentiellement aux noyaux galacturoniques simplifie le problème et donne une valeur certaine aux estimations comparées des composés pectiques *in situ*; en effet, dans un poids donné, le nombre de noyaux galacturoniques varie peu, quand on passe d'une pectine à une autre : il s'ensuit que le faisceau de courbes qui pourrait être tracé en faisant varier la concentration des composés pectiques membranaires et celle du rouge de ruthénium ne présenterait que de faibles écarts avec celui relatif à la pectine étudiée plus haut. L'extrapolation est alors valable et a été pratiquée dans l'application exposée à titre d'exemple.

Cette méthode d'investigation peut rendre d'utiles services dans la résolution de problèmes histopathologiques et histophysiologiques concernant le métabolisme des composés pectiques.

(1) L. MANGIN, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 653.
(2) A. BRUNEL, *Traité pratique de Chimie végétale*, III, 1949, p. 181.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Augmentation et diminution dans le temps de la croissance pondérale de* Neurospora tetrasperma *par une seule et même dose d'auxine.* Note de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

Au cours des six premiers jours d'une période 12 jours de croissance de *N. tetrasperma*, les doses inférieures d'auxine activent la formation de la matière sèche et la ralentissent relativement les jours suivants. Au cours des mêmes demi-périodes, *les doses supérieures d'auxine déterminent des réactions inverses.*

Lors de l'étude des propriétés de diverses substances, et en particulier des « auxines », l'importance des techniques utilisées et des mesures continues est reconnue [1], [2], [3], [4]. Richards [5] a soigneusement étudié sur milieu gélosé, riche en peptones, la croissance *linéaire* de *Neurospora tetrasperma* soumis à l'action des diverses « auxines ». Pour des raisons découlant d'autres recherches [6], j'ai voulu connaître, de mon côté, la quantité de *matière sèche* formée par le même organisme à des dates différentes. A cet effet, il a été cultivé dans le milieu « minimum » de Westergaard [7] *non gélosé* plus 30 g de glucose par litre et des doses crois-

santes d'acide indol-β-acétique (AIA) : 0,25 à 500 mg/l; pH ajusté à 6,4. Un demi-millilitre d'une suspension d'arthrospores d'une souche monospore (isolée de la souche 501 du Muséum) âgée de 4 jours, était inoculé dans des Erlenmeyers de 150 ml contenant 30 ml de milieu. Les cultures étaient maintenues dans une pièce obscure à 21° C.

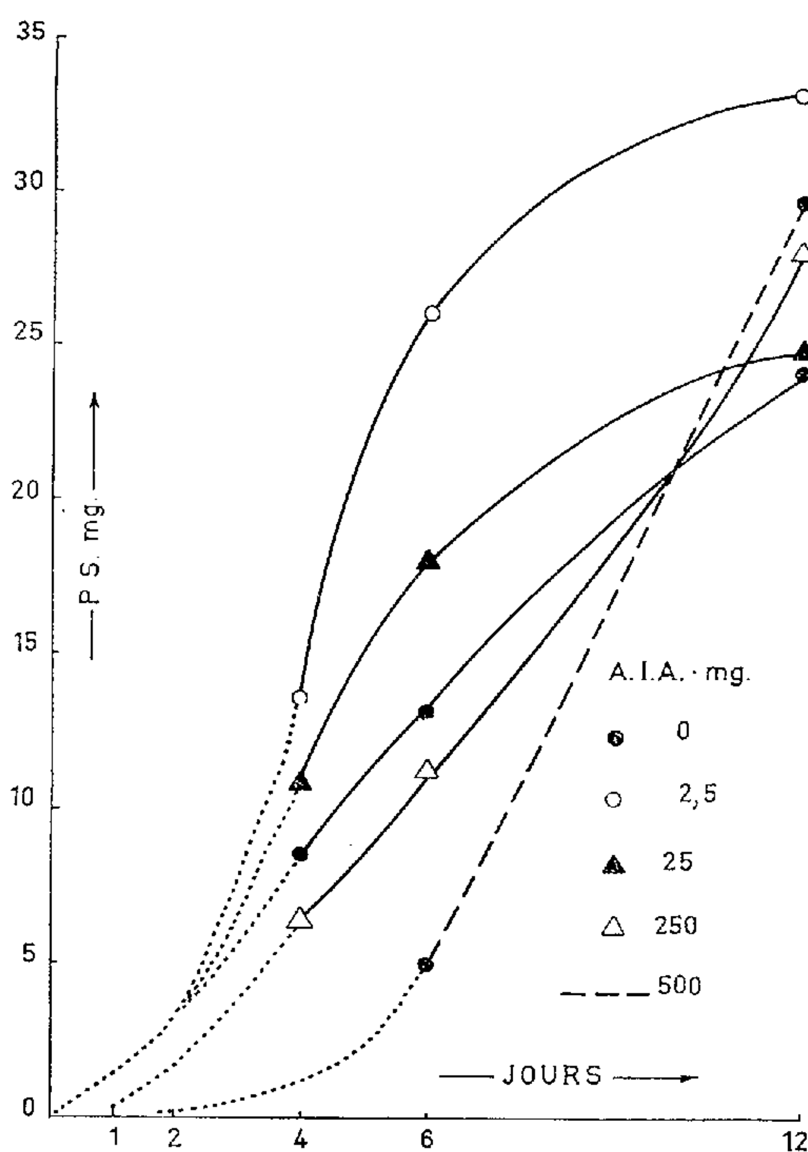


Fig. 1.

Dans le tableau sont consignés les poids secs moyens obtenus à trois dates différentes. En accord avec d'autres données ([5]), ([8]), les doses inférieures de AIA accélèrent souvent sensiblement la croissance de l'organisme, les doses très élevées l'inhibent.

Croissance d'une souche de N. tetrasperma *ayant reçu ou non de l'acide indol-β-acétique.*
Poids sec moyen de 10 cultures (en mg); sauf pour (Y) : six cultures.

Age (jours).	Acide indol-β-acétique (mg/l). 0.	0,25.	1.	2,5.	10.	25.	50.	100.	250.	500.
4e......	8,5	13,5	9,5	13,5	12	10,5	9,5	9,5	6,5	–
6e......	12,5	17	19	26	21	17,5	13,5	16,5	11,5	5(Y)
12e......	24	25,5	29	33,5	26,5	24,5	24	28,5	28,5	29,5

Les graphiques I et II, établis à partir des données ci-dessus permettent néanmoins d'analyser mieux les phénomènes. Le premier donne quelques caractéristiques générales de la croissance de l'organisme aux trois dates

choisies. Le second renseigne sur les particularités de la croissance moyenne journalière (calculée), au cours de la première et de la seconde moitié de la période de culture. Faute d'indications précises sur les grandes périodes de croissance pondérale, il résulte des déterminations disponibles que la croissance journalière moyenne des témoins était plus ou moins uniforme tout le long de la période considérée. Par contre, au cours de la première moitié de cette période (*fig.* 2, courbe A), et en présence de doses d'auxine inférieures à 100 mg/l, elle était le plus souvent nettement augmentée, puis relativement diminuée au cours de la seconde moitié (courbe B). Avec des doses plus élevées d'auxine, les phénomènes sont inversés (partie droite du graphique).

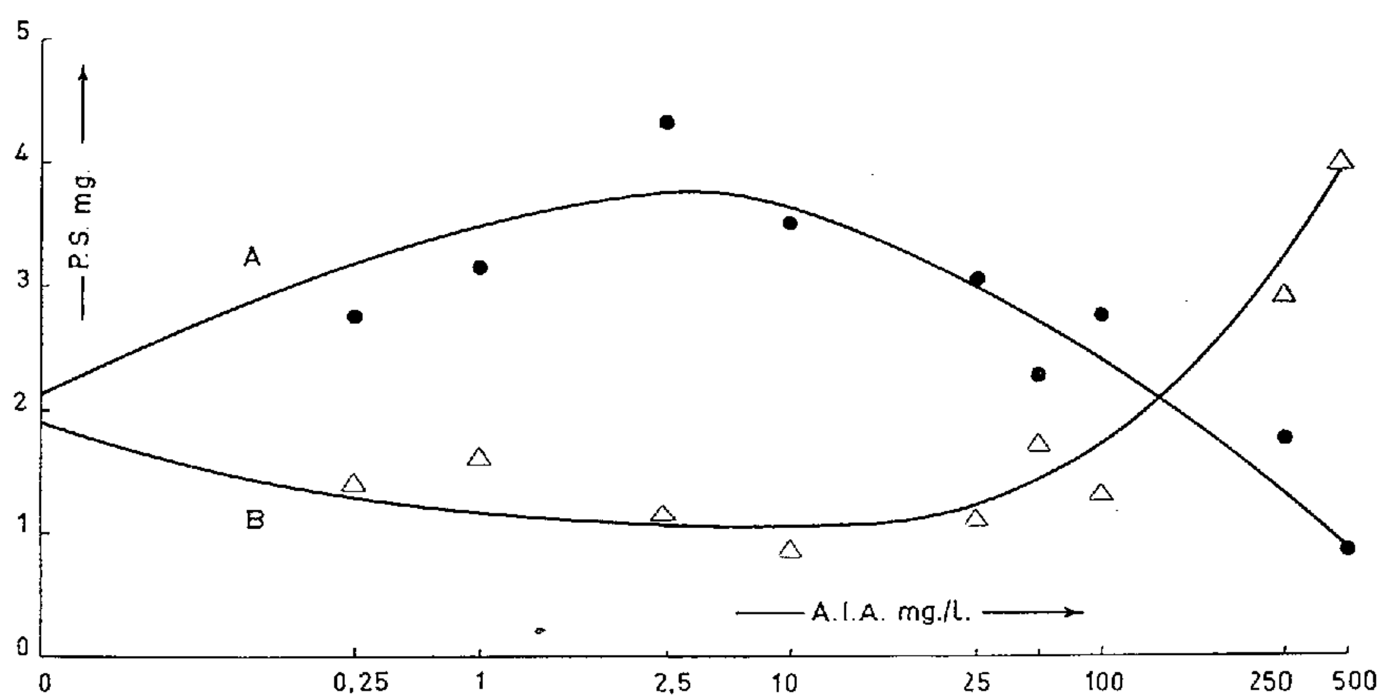


Fig. 2.

Le fait marquant serait ici la croissance pondérale relativement élevée qui suit la forte inhibition provoquée par les doses supérieures d'auxine. Quoique beaucoup moins apparents, des cas analogues sont connus chez les végétaux supérieurs. Pour relier les phénomènes concernant la reprise plus ou moins tardive *des divers types* de croissance, il est permis d'invoquer des phénomènes d'adaptation, d'auto-régulation (⁹), ou d'autres. Pour l'instant, je dirai simplement que, de l'allure des courbes obtenues et des données complémentaires, il semble que, chez *N. tetrasperma*, les processus qui sont à la base de l' « effet positif » *pondéral* exercé par les doses inférieures et supérieures d'auxine, seraient physiologiquement distincts. Au contraire, tout porte à croire que, au moins au cours de la croissance *en longueur* des racines de blé, l'effet positif *de toutes les doses* d'auxine expérimentées, aurait comme point de départ le même processus élémentaire localisé dans ce que Burström appelle première phase de l'allongement.

Mais il suffit de retenir pour le moment que chez *N. tetrasperma* : *a.* les doses inférieures et supérieures d'auxine exercent chacune des

actions différentes au cours de la première et de la seconde moitié de la période considérée; *b.* une seule et même dose d'auxine peut être à la fois inhibitrice et accélératrice de la croissance pondérale de l'organisme; l'effet étant également [2], [10], [11] ici sous la dépendance du moment de la mesure.

[1] AUDUS, *Cong. Int. Bot.*, Paris, 1954, sect. 11-12, p. 176.
[2] H. BURSTRÖM, *Physiol. Plantarum*, 3, 1950, p. 227 et *Symposium of Wye College*, Londres, juillet 1955.
[3] P. CHOUARD et Mlle LOURTIOUX, *Soc. Franç. Phys. végét.* (réunion de Besançon, 31 mai 1958).
[4] E. HUGON, même réunion.
[5] R. R. RICHARDS, *Rot. Gaz.*, 110, n° 4, 1949, p. 523.
[6] F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1331.
[7] M. WESTERGAARD et H. K. MITCHELL, *Amer. J. Bot.*, 34, 1947, p. 573.
[8] F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 143.
[9] A. W. GALSTON et L. Y. DALBERG, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 373.
[10] E. S. REYNOLDS, *Amer. J. Bot.*, 11, 1924, p. 215.
[11] E. REESE et LOIS, *Growth*, 9, 1945, p. 177.

GÉNÉTIQUE. — *Cytogénétique d'une mutation haploïde d'un hybride intervariétal de* N. Tabacum *L.* Note de MM. **CHARILAOS PAPAIOANNOU** et **CAMILLE IZARD**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Au cours de recherches relatives à l'obtention de mutations expérimentales chez les *Nicotiana*, nous avons eu l'occasion d'observer l'apparition d'une plante haploïde, au sein d'une population traitée par les vapeurs d'isosulfocyanate d'allyle. Ce type de mutation étant très rare, la présente Note rapporte l'essentiel des observations cytogénétiques que nous avons pu effectuer.

La population était constituée par la lignée B_4 de l'hybride intervariétal *N. Tabacum* L. Var. Corolle double X × *N. Tabacum* L. Var. Cabot, hybride stable, obtenu et cultivé à Bergerac depuis plusieurs années. Le traitement a été opéré dès le stade cotylédonnaire, en soumettant les plantules aux vapeurs de l'agent mutagène suivant le protocole indiqué antérieurement [1]. Par la suite, les plantes furent élevées normalement et repiquées en plein champ.

La plante diploïde ($2n = 48$) est vigoureuse et atteint 125 cm de haut; diamètre de la tige, 20 mm; longueur de l'entre-nœud médian, 58 mm; 17 feuilles de 24 cm de longueur moyenne, lancéolées avec une très forte *énation*; rapport diamétral 4; *Catacorolle* rose à tube étroit et de 55 mm de long. En général, la méiose est régulière et nous n'avons que très rarement observé quelques anomalies comme il est possible d'en rencontrer

chez *N. Tabacum*. Le plus souvent, la M_I comporte 24 bivalents et la M_{II} est du type 24 + 24 chromosomes. Les deux anaphases sont régulières avec parfois un ou deux retardataires; le stade « tétrades » est normal, quelques rares cellules pouvant recéler un microcyte. Le pourcentage de bon pollen évalué après coloration au carmin acétique, est voisin de 70 % avec un diamètre moyen équivalent à 14,45 divisions micrométriques de l'oculaire.

Le type haploïde ($2n = 24$) se présente à tous points de vue, comme une réduction de la plante diploïde. Beaucoup moins vigoureuse, elle atteint 70 cm de haut; diamètre de la tige, 8 mm; longueur de l'entre-nœud médian, 13 mm; 16 feuilles de 17 cm de longueur moyenne, lancéolées avec *énation*; rapport diamétral, 5,67; *Catacorolle* rose à tube étroit et de 43 mm de long. La plante est totalement stérile.

La réduction chromatique est particulièrement aberrante. En M_I, les 24 chromosomes se dispersent dans le cytoplasme, à différents niveaux. Nous avons cependant observé de 19 à 24 formations qui indiquent l'existence de 0 à 5 bivalents ou pseudobivalents. Mais comme au cours de la diacinèse nous avons pu compter de 21 à 24 éléments, il semble que le nombre de bivalents réels oscille entre 0 et 3. Le tableau ci-après indique clairement que le plus souvent, l'asyndèse est totale :

	Nombre de bivalents rencontrés en M_I.						
	0.	1.	2.	3.	4.	5.	Total.
Nombre de cellules examinées....	505	103	44	11	2	2	667

Au cours de l'anaphase hétérotypique, les chromosomes migrent vers les pôles d'une façon très irrégulière. A ce stade, nous avons noté chez certaines C. M. P., outre de la caténation, l'absence d'un pôle ou au contraire, la présence de plusieurs pôles. Sur 1382 cellules, nous avons dénombré 17 unipolaires, 1017 normales, 323 tripolaires, 22 tétrapolaires et 3 pentapolaires. En métaphase homéotypique, les figures pseudométaphasiques comportent en général 24 chromosomes mais 1 % environ des cellules examinées totalisent de 25 à 26 chromosomes ou fragments, ces derniers dérivant de monovalents divisés au cours de l'anaphase précédente.

Le tableau suivant qui donne le mode de dispersion chromosomique de 1017 cellules en M_{II}, fait ressortir la grande différence qui existe entre les nombres observés et les nombres théoriques obtenus par application de la loi binomiale ($p = q = 1/2$), dans le cas d'une répartition normale entre deux pôles.

Nous avons également étudié le mode de dispersion pour les cellules pluripolaires signalées ci-dessus; dans tous les cas, la répartition reste

très irrégulière et tend à montrer que la migration chromosomique ne se fait pas strictement au hasard.

Mode de répartition des chromosomes en M_{II}	Nombre de cellules — Observé.	Nombre de cellules — Calculé.
$\frac{0}{24}$	17	0,00
$\frac{1}{23}$	13	0,00
$\frac{2}{22}$	36	0,03
$\frac{3}{21}$	42	0,25
$\frac{4}{20}$	59	1,29
$\frac{5}{19}$	85	5,15
$\frac{6}{18}$	78	16,32
$\frac{7}{17}$	99	41,96
$\frac{8}{16}$	104	89,17
$\frac{9}{15}$	133	158,52
$\frac{10}{14}$	123	237,78
$\frac{11}{13}$	146	302,61
$\frac{12}{12}$	82	163,92

Par ailleurs, l'étude comparée des diamètres des cellules-mères du pollen haploïdes et diploïdes aux stades M_I et M_{II}, montre une nette réduction de la taille des cellules de l'haplonte, les rapports diamétraux haploïde/diploïde étant de 0,79 en M_I et de 0,76 en M_{II}.

Le stade « tétrades » est aberrant comme le laissait prévoir le déroulement de la méiose et comporte outre des monades, quelques diades et polyades. Naturellement, l'haplonte ne produit aucun grain de pollen viable.

Chez les *Nicotiana*, l'apparition de la plupart des types haploïdes, trouve une explication dans la parthénogénèse générative, que celle-ci soit d'origine femelle ou mâle; ces mutations, très rares, se manifestent en général, à la suite d'un croisement interspécifique ou encore dans la descendance de lignées monosomiques, voire trisomiques obtenues, par exemple, après irradiation par les rayons X ([2]), ([3]). Dans le cas présent, nous ne pouvons avancer avec toute la certitude souhaitable que l'haplonte ait été obtenu grâce au traitement par l'isosulfocyanate d'allyle, mais cette éventualité

reste la plus probable. Morphologiquement très voisin du diploïde, sa méiose est en général du type asyndétique mais la formation, assez rare il est vrai, de bivalents ou pseudobivalents, traduit l'affinité totale ou partielle de certains chromosomes à l'intérieur même du stock haploïde, cette constatation restant en accord avec la théorie de l'origine amphidiploïde de l'espèce *N. Tabacum* L.

(1) H. Hitier et C. Izard, *Ann. Inst. Tabacs*, 1, n° 3, 1952.
(2) D. Kostoff, *Cytogenetics of the genus Nicotiana. Sofia*, 1941-1943.
(3) T. H. Goodspeed, *The genus Nicotiana, Chronica botanica*, 1954

(*Institut expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

AGRONOMIE. — *Adsorption et dilution isotopique des ions phosphoriques au contact des hydroxydes ferriques.* Note (*) de M. **Robert Blanchet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

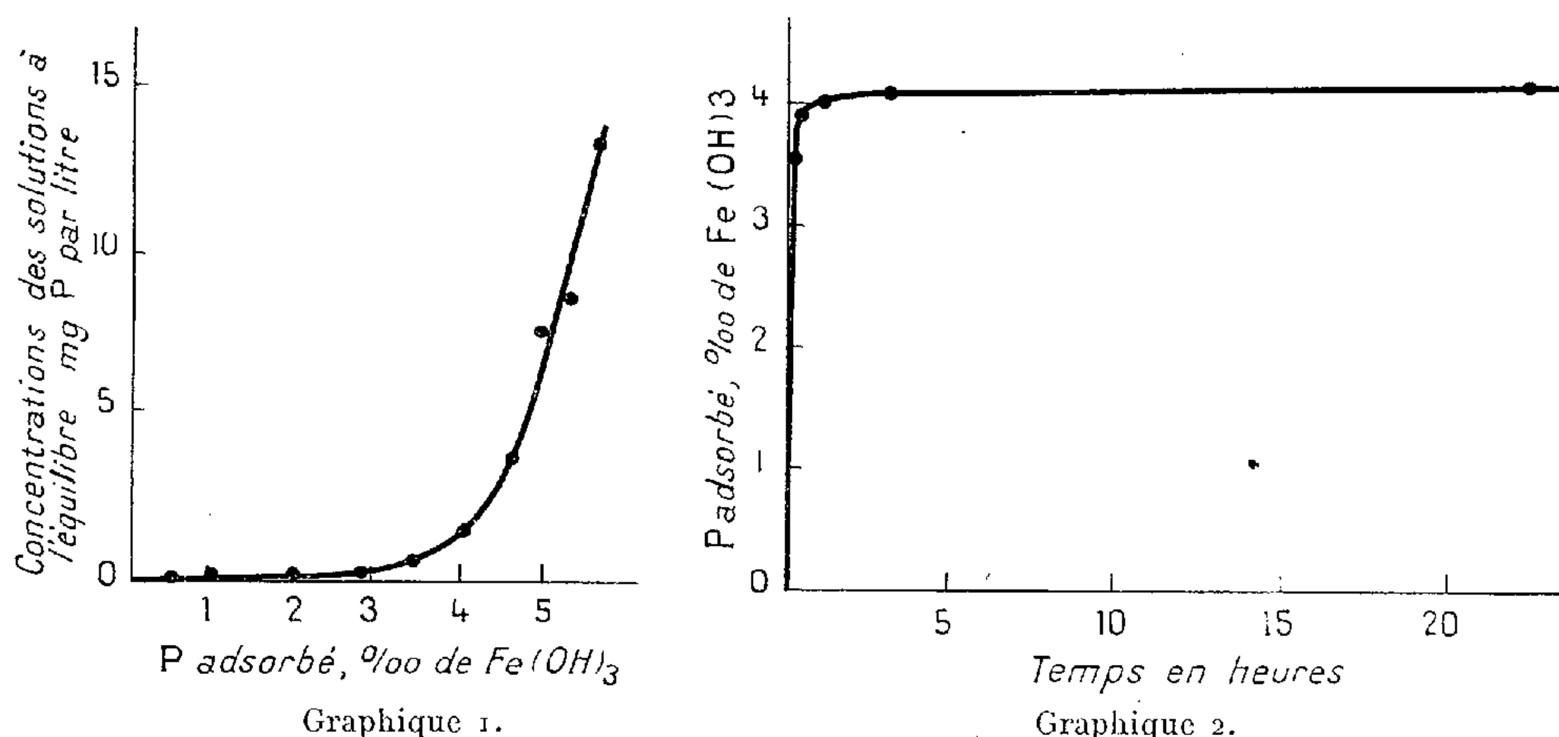
La fixation des ions phosphoriques par les hydroxydes ferriques colloïdaux est un phénomène d'adsorption, non une précipitation de phosphates de fer. La dilution isotopique des ions PO_4 adsorbés est totale, elle s'effectue à un rythme comparable à celui de la dilution isotopique des ions PO_4 adsorbés par des argiles. Il n'existe pas de différence fondamentale entre ces deux modes d'adsorption.

Le rôle des hydroxydes ferriques dans la fixation des ions phosphoriques par le sol a été particulièrement mis en évidence par Demolon, Boischot et Lajon (1). Ces auteurs ont montré que le « pouvoir fixateur » du sol était étroitement lié à sa teneur en fer libre, extractible par l'acide oxalique. Plus récemment, Williams a abouti à des conclusions analogues (2). Cette rétention des ions phosphoriques par les hydroxydes ferriques est plus ou moins implicitement attribuée à la précipitation de phosphates ferriques. Cependant, Antipov-Karataev a établi que des ions $^{32}PO_4$ radioactifs fixés par des gels ferriques peuvent être libérés par échange avec des ions $^{31}PO_4$; par contre, ces échanges sont considérablement plus réduits lorsqu'il s'agit de phosphates ferriques précipités (3). Ces faits conduisent à envisager une adsorption possible des ions PO_4 par les gels d'hydroxydes ferriques. Nous avons contrôlé cette hypothèse, et étudié la mobilité des ions PO_4 adsorbés.

Techniques expérimentales. — L'hydroxyde de fer colloïdal a été préparé en neutralisant par l'hydroxyde de sodium une solution concentrée de chlorure ferrique. Le précipité a été ensuite lavé jusqu'à élimination du chlore, puis mis en suspension dans l'eau. La phase solution de cette suspension ne contenait pas de fer décelable chimiquement.

Des volumes constants de supension ont été additionnés de quantités

croissantes de solutions de phosphate disodique, en milieu acétate de sodium 0,01 N (force ionique comparable à celle des solutions du sol, pH 7,5), afin d'établir la courbe d'adsorption. Ces hydrosols ont été abandonnés, en les agitant périodiquement, jusqu'à l'obtention de l'équilibre, soit environ un mois. Les quantités de P fixées ont été alors déterminées d'après l'analyse de la phase solution.



Graphique 1. Graphique 2.

Graphique 1. — Courbe d'adsorption des ions PO_4 par l'hydroxyde ferrique colloïdal.

Graphique 2. — Quantités de P adsorbées, en fonction du temps.

Au bout de cinq mois, l'une de ces suspensions a d'autre part été additionnée d'une très petite quantité d'ions $^{32}PO_4$ radioactifs, et la vitesse de la dilution isotopique des ions PO_4 retenus par l'hydroxyde ferrique a été mesurée par les techniques habituelles ([4]).

Résultats. — 1. *Courbe d'absorption.* — Le graphique 1, qui représente les concentrations des solutions à l'équilibre en fonction des quantités de P fixées, indique les résultats obtenus. Ces concentrations sont d'abord très faibles, puis elles augmentent fortement, faisant apparaître le voisinage de la saturation de l'hydroxyde ferrique. La fraction de P restant en solution augmente progressivement avec la quantité de P introduite, ce qui indique bien un phénomène d'adsorption.

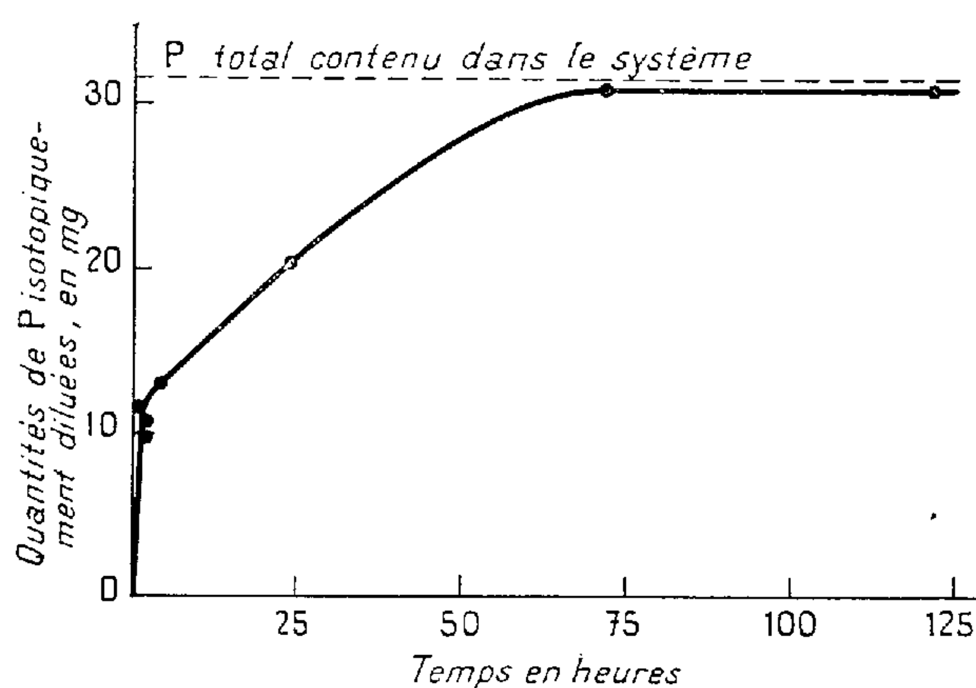
D'autre part, on peut remarquer que le composé d'adsorption renferme environ 1 à 5 de P pour 1000 de $Fe(OH)_3$, ce qui correspond à des proportions extrêmement éloignées de la composition d'un phosphate ferrique.

La capacité d'adsorption de cet hydroxyde ferrique est notablement plus élevée que celle des argiles calciques : 1 g de kaolinite-Ca adsorbe environ 0,2 mg P, 1 g de montmorillonite-Ca 2 mg P, et 1 g de $Fe(OH)_3$ 5,5 mg P ([5]).

L'adsorption des ions PO_4 s'est effectuée en deux phases distinctes (graphique 2) : au cours des premières minutes, l'adsorption a été extrê-

mement rapide, puis elle a progressé lentement pendant 20 jours. Au cours de ces essais, nous avons pu vérifier l'identité du comportement des ions $^{31}PO_4$ et $^{32}PO_4$, qui ont été adsorbés selon des proportions exactement égales.

Des travaux analogues ont été effectués sur une goethite, hydroxyde ferrique cristallisé qu'on rencontre fréquemment dans les sols tropicaux. L'adsorption a été considérablement plus faible que sur l'hydroxyde colloïdal (de l'ordre de 0,1 mg P par gramme de goethite), sans grandes variations selon le pH.



Graphique 3. — Quantités de P isotopiquement diluées, en fonction du temps

2. *Dilution isotopique.* — Les résultats obtenus sont représentés par le graphique 3. De même que l'adsorption, la dilution isotopique est extrêmement rapide durant les premières minutes; elle se poursuit plus lentement ensuite, et est terminée au bout de trois jours. La quantité totale de P introduite dans le système se trouve alors isotopiquement diluée. Tout l'ensemble des ions phosphoriques adsorbés a donc participé aux équilibres colloïde-solution. Le temps nécessaire à la dilution isotopique est le même que dans le cas des argiles calciques ([5]). La mobilité des ions PO_4 adsorbés par ces deux sortes de colloïdes est donc comparable.

Conclusion. — L'hydroxyde ferrique colloïdal exerce à l'égard des ions phosphoriques un pouvoir adsorbant intense, mais cette adsorption est tout à fait distincte de la précipitation de phosphates ferriques. Les ions PO_4 adsorbés conservent une mobilité élevée, comparable à celle qu'ils possèdent sur les autres adsorbants du sol. Ils participent au même titre aux équilibres colloïdes-solutions.

Dans le dosage du fer libre du sol, il semble préférable de s'attacher plutôt à la détermination des formes colloïdales (méthode Demolon, par exemple), car ce sont elles qui interviennent surtout dans le pouvoir adsorbant et la dynamique des ions phosphoriques.

Au cours de transformations subies dans les sols en place par les hydroxydes colloïdaux (dessiccations, etc.), il est possible que la mobilité des ions PO_4 adsorbés se trouve modifiée. Ce problème fera l'objet de prochaines études.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) A. Demolon, P. Boischot et J. Lajon, *Ann. Agro.*, 3, 1953, p. 291-330.
(2) E. G. Williams, *J. Sc. Food Agric.*, 9, 1958, p. 551-559.
(3) I. N. Antipov-Karataev, *Conf. Util. Énergie Atomique Genève*, 12, 1955, p. 147-155.
(4) R. Blanchet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2739.
(5) R. Blanchet, *C. R. Congr. Assoc. Int. Sc. Sol*, Hambourg, 2, 1958, p. 214-219.
(6) A. Demolon et D. Leroux, *Guide pour l'étude expérimentale du sol*, Gauthier-Villars, Paris, 1952, p. 215-216.

PHYSIOLOGIE. — *Réactions vaso-motrices de la veine du cordon ombilical humain.* Note de MM. **Maurice Panigel** et **Maurice Mayer**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux peu nombreux consacrés à l'étude de la vaso-motricité de la veine ombilicale ont abouti sur plus d'un point à des résultats contradictoires. La structure spéciale de ce vaisseau, le problème posé par son innervation (inexistante ou rudimentaire selon les auteurs), laissent prévoir une vaso-motricité de type particulier qu'il serait intéressant de comparer à celle de l'ensemble de l'arbre vasculaire fœtal du placenta isolé (1). Faisant appel à une nouvelle technique de perfusion utilisant la pompe de Lillehei (2), nous avons expérimenté sur 250 cordons ombilicaux prélevés à terme au cours d'accouchements normaux ou d'opérations césariennes; les vaisseaux ombilicaux sont immédiatement cathétérisés à chacune des extrémités de leur trajet funiculaire puis maintenus en survie par perfusion de divers liquides physiologiques (sang et plasma humains, solutions salines tamponnées du type Tyrode). Nous faisons part ici de nos résultats concernant la veine ombilicale; cette dernière est perfusée sous pression physiologique (15 à 30 mm de mercure) en *circuit ouvert* (la solution saline ne traverse qu'une seule fois le vaisseau isolé, étant remplacée au fur et à mesure par du liquide nouveau) ou en *circuit fermé* (perfusion continue de la veine avec un volume déterminé de sang ou de plasma qui reflue dans le réservoir de départ). Les variations de la pression et du débit de la perfusion sont enregistrées tandis que l'on contrôle la constance de la température (37° C) et du pH.

Action de l'oxygène et du gaz carbonique. — Le barbotage d'oxygène dans le liquide de perfusion provoque une nette vaso-constriction (sans jamais toutefois, amener comme pour les artères ombilicales, l'oblitération

du vaisseau). Le gaz carbonique a une action opposée à celle de l'oxygène et provoque une vaso-dilatation. Le barbotage du mélange 95 % O_2 + 5 % CO_2 (carbogène) tout en maintenant d'ordinaire le niveau moyen de la pression et du débit, fait souvent apparaître un train d'ondes spontanées de faible amplitude sur le tracé d'enregistrement de la pression.

Action de certaines substances pharmacodynamiques. — *a.* En perfusion continue (circuit fermé), l'addition au sang ou au plasma de certaines substances peut provoquer d'importantes variations de la pression et du débit. L'*adrénaline* (1 à 2 μg/ml), la *noradrénaline* (6 à 8 μg/ml), la *dihydro-ergotamine* (1 μg/ml), la *méthyl-ergobasine* (0,1 μg/ml), l'*histamine* (1 μg/ml) amènent de façon régulière une constriction de la veine ombilicale tant qu'on poursuit l'administration de la drogue.

b. En circuit ouvert de perfusion, en utilisant comme liquide des solutions salines tamponnées (Ringer, Tyrode), l'injection dans la tubulure de caoutchouc se rendant à la veine, de doses croissantes de substances pharmacodynamiques, permet de déterminer la sensibilité à ces drogues de la musculature lisse de la veine ombilicale. Il faut pour observer une hausse de la pression ou une chute mesurable du débit, administrer au moins 10 à 20 μg d'*adrénaline* à la fois ; l'administration de doses identiques répétées d'adrénaline déclenche une série de réactions comparables, la pression revenant au niveau initial entre chaque injection. L'administration d'une forte dose d'*éphédrine* (7,5 mg) n'a pas d'action propre mais accroît considérablement par la suite les réactions de la veine à l'adrénaline.

Seules des doses de 25 à 100 μg d'*acétyl-choline* peuvent provoquer une *constriction* de la veine ; l'*atropine* (100 μg) n'agit pas toute seule sur la veine ombilicale, mais prévient pendant plus de 20 mn, toute action ultérieure de l'acétyl-choline.

c. De toutes les substances utilisées, c'est sans conteste la *5-hydroxy-tryptamine* (créatinine sulfate de 5 HT, sérotonine) dont l'action constrictrice sur la veine ombilicale se révèle la plus spectaculaire :

— en perfusion continue dans le sang, la 5 HT commence à agir à la dilution 10^{-7} ; en circuit ouvert, dans des solutions salines, la veine ombilicale réagit à des doses inférieures à 0,25 μg ; des doses identiques répétées de 5 HT ont des effets comparables, la pression revenant entre chaque injection, au niveau initial ;

— l'addition au liquide de perfusion d'*antisérotonines* à activité bien connue (comme le « BOL 148 », diéthylamide de l'acide D-2-brom-lysergique sous forme de bitartrate et l'« UML 491 », butanolamide de l'acide 1-méthyl lysergique sous forme de tartrate) inhibe à la concentration de 30 à 50 μg/l l'action de doses par ailleurs efficaces de 5 HT, mais cet effet reste très limité dans le temps, la 5 HT recommençant à agir au bout

de 30 mn à 1 h même si l'on poursuit la perfusion du liquide contenant les antisérotonines.

Conclusion. — La portion funiculaire de la veine ombilicale maintenue en survie par perfusion de liquides physiologiques, présente des réactions vaso-motrices très nettes et réagit particulièrement bien aux variations du taux en oxygène et gaz carbonique du liquide circulant ainsi qu'à différentes substances pharmacodynamiques (surtout la 5 HT). Ces réactions vaso-motrices restent cependant toujours moins marquées que celles que présentent les artères du même cordon. Le maintien d'un équilibre O_2/CO_2 semble indispensable au déroulement normal d'une perfusion satisfaisante.

(1) A. Astrom et U. Samelius, *Brit. J. Pharmacol. Chemoth.*, 12, 1957, p. 410-414.
(2) M. Panigel, *Étude de la vaso-motricité des artères du cordon ombilical* (sous presse).

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e *et Laboratoire de la Maternité de l'Hôpital Saint-Antoine, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *L'hypophyse de la Taupe au cours de la phase d'activité sexuelle.* Note (*) de M. **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours du rut, l'hypophyse de la Taupe se caractérise par l'apparition d'une deuxième cellule gonadotrope distincte de la forme classique. Ces deux catégories cellulaires manifestent des états fonctionnels en rapport avec des phases différentes du cycle œstral. Chez la femelle, les cellules de lactation apparaissent au cours de la gestation et atteignent un degré d'hypertrophie considérable après la mise bas.

Le cycle génital de la Taupe (*Talpa europæa* L.) est bien connu depuis les recherches de Tandler et Gross (1913), de Courrier (1927), de Matthews (1935), de Godet (1949) etc. Il se caractérise par la brièveté de sa phase active. Les femelles entrent en œstrus au cours du mois de mars et sont aussitôt fécondées, la gestation dure environ quatre semaines et la lactation prend fin au début de juin. Le tractus génital qui atteint un volume considérable au moment de l'œstrus subit une involution profonde après la parturition. Chez le mâle, le rut est plus bref encore mais les organes génitaux deviennent énormes à ce moment, toutefois leur régression survient dès le début du mois de mai.

Recherches personnelles. — Cette stimulation intense de l'activité génitale pendant un laps de temps aussi bref s'avérait favorable à l'étude des modifications hypophysaires. Dans ce but, nous avons étudié l'hypophyse d'une série de taupes mâles et femelles recueillies entre le début de mars et la fin de mai. 69 hypophyses ont été examinées, 26 d'entre elles provenaient d'individus mâles et 43, de femelles, cette dernière série comportait des stades de prœstrus et d'œstrus, des femelles gravides à différentes étapes de la gestation, des femelles en lactation.

Histologiquement, l'hypophyse de la Taupe constitue un matériel moins favorable que celle du Murin que nous avons étudié précédemment (Herlant, 1956). Les cellules sont plus petites et leurs propriétés histochimiques moins tranchées. Nous avons obtenu cependant des images très lisibles en recourant à la méthode trichromique d'Heidenhain dans laquelle nous avons remplacé l'azo-carmin par l'érythrosine. Le PAS associé à l'orange G ou au vert lumière nous a été d'un grand secours.

Nous avons retrouvé dans les deux sexes, les deux formes gonadotropes distinctes que nous avions précédemment mises en évidence chez le Murin femelle et chez la Chatte avec Racadot (Herlant et Racadot, 1957). Pour la facilité de l'exposé, nous les désignerons respectivement sous les noms d'éléments β et γ.

Chez le mâle, le réveil de la spermatogénèse précède quelque peu l'hypertrophie des annexes. Ce stade se caractérise au niveau de l'hypophyse, par le développement massif des cellules β ou éléments basophiles classiques. Ces cellules occupent d'une manière presque homogène, le tiers antéro-médian de la glande et se retrouvent encore, mais plus éparpillées dans les régions plus profondes de l'hypophyse. Elles contiennent à ce moment un matériel granuleux finement dispersé. Aux stades ultérieurs, lorsque s'arrête la spermatogénèse, elles ne subissent qu'une involution modérée mais leur matériel chromophile se condense en flaques. Ces flaques réagissent positivement à l'aldéhyde-fuchsine et au bleu Alcian si bien que chez la Taupe, la distinction entre éléments gonadotropes β et thyrotropes δ demeure toujours malaisée.

Les cellules γ présentent un cycle fonctionnel très caractéristique. Lorsque débute chez le mâle, l'hypertrophie du tissu interstitiel et des annexes, ces cellules se manifestent sous l'aspect de petits éléments de forme irrégulière mais poussant fréquemment des prolongements vers les sinusoïdes congestionnés à l'extrême à ce moment. Ces cellules occupent une situation plus profonde et plus ventrale que les éléments β. Elles se mettent aisément en évidence par la méthode trichromique à laquelle nous avons fait allusion. En effet, elles contiennent de fines granulations qui se colorent fortement par l'érythrosine tandis que les cellules acidophiles classiques, beaucoup plus volumineuses apparaissent en jaune. De plus, leurs granulations sont très dispersées et ne se condensent habituellement qu'à la périphérie de la cellule. On assiste fréquemment à leur expulsion vers les espaces interstitiels où s'accumulent des gouttelettes parfois très volumineuses, qui se distinguent de la colloïde par leurs propriétés fortement acidophiles. A ce stade, ni les granulations, ni les gouttelettes interstitielles ne réagissent au PAS. Lorsque le développement du tractus génital atteint son apogée, l'aspect des cellules γ se modifie, elles s'hypertrophient progressivement et accumulent un matériel gra-

nuleux abondant qui envahit toute la cellule à l'exception d'une aire de Golgi très apparente. Ces granulations réagissent cette fois positivement au PAS mais beaucoup plus faiblement que chez le Murin. Les cellules γ persistent sous cet état même chez des animaux dont les gonades et le tractus génital sont déjà en pleine involution. Tout au plus, subissent-ils une régression incomplète à la fin du mois de mai.

On retrouve ces deux formes gonadotropes chez la femelle, mais on y observe, en outre, une troisième espèce cellulaire apparaissant dès le début de la gestation et atteignant un développement considérable au cours de la lactation. Durant le proœstrus, on constate la même prédominance des cellules β dans le tiers antérieur de la glande et les éléments γ offrent le même aspect que chez le mâle. Ils sont petits, irréguliers et ne contiennent que des granulations érythrosinophiles dispersées mais leur polarité vers les sinusoïdes est frappante. Comme chez le mâle également, entre les cellules se condensent des gouttelettes acidophiles.

Dès le début de la gestation, les cellules β se contractent et leur matériel chromophile apparaît sous l'aspect de flammèches denses tandis que plus profondément et surtout dans la région ventrale de la glande, les cordons cellulaires s'hypertrophient d'une manière considérable. A ce moment, les cellules γ manifestent le même phénomène de réplétion que celui que nous avons décrit chez le mâle. Elles s'hypertrophient et occupent la périphérie des cordons élargis. Leur teneur en granulations s'accroît progressivement et les cellules deviennent positives au PAS. De plus, elles sont cependant beaucoup plus nombreuses que chez le mâle. La région centrale des cordons cellulaires dilatés est occupée par des éléments d'aspect chromophobe, riches en ribonucléines et qui sont le siège de nombreuses mitoses. Cet aspect se maintient jusqu'au voisinage du terme.

Chez la femelle qui allaite, l'hypophyse présente un aspect bien typique. Elle paraît délimitée en deux régions : une zone dorsale qui se caractérise antérieurement par la prédominance d'éléments β à nouveau bien développés et plus postérieurement, par un mélange de cellules α et γ et une zone ventrale beaucoup plus volumineuse constituée de cordons hypertrophiés. A l'exception de quelques cellules γ en voie de dégranulation, ces cordons massifs sont formés de gros éléments turgescents contenant parfois à leur périphérie une fine poussière de granulations acidophiles mais surtout caractérisés par la présence d'un appareil de Golgi dilaté à l'extrême, par leur richesse en ribonucléines et la taille souvent géante de leur noyau. Il s'agit, à n'en pas douter, d'une forme cellulaire spécifique correspondant aux cellules de lactation érythrosinophiles que nous avons précédemment décrites chez le Murin.

L'étude histologique de l'hypophyse chez la Taupe confirme par conséquent l'existence de deux cellules gonadotropes chez le mâle comme chez

la femelle. Les cellules β s'hypertrophient chez le mâle lorsque la spermatogénèse est en pleine activité et chez la femelle au cours du proœstrus; de plus, chez cette dernière, elle subit une involution au cours de la gestation, mais se développe à nouveau après la mise-bas. Les cellules γ entrent en activité sécrétoire chez le mâle lorsque débute l'hypertrophie du tractus génital et elle atteint progressivement un développement considérable. Chez la femelle, son éveil fonctionnel se manifeste dès le proœstrus et comme chez le Murin, ces cellules deviennent très abondantes au cours de la gestation. Leur régression après la mise-bas est toutefois beaucoup plus lente. L'hypophyse de la Taupe femelle se caractérise, en outre par l'hypertrophie massive atteinte par les cellules de lactation. Dès le début de la gestation, ces éléments se multiplient et manifestent des images d'activité sécrétoire.

(*) Séance du 9 février 1959.
(1) *Arch. Entw. Mech. Org.*, 35, 1913, p. 132.
(2) *Arch. de Biol.*, 37, 1927, p. 173.
(3) *Proc. Zool. Soc. Lond.*, 1935, p. 347.
(4) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 83, 1949, p. 25.
(5) *Arch. de Biol.*, 117, 1956, p. 89.
(6) *Arch. de Biol.*, 118, 1957, p. 217.

(Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine, Bruxelles.)

ENDOCRINOLOGIE. — *L'action de l'hormone mâle sur la gonade des Pulmonés.* Note (*) de Mlle **Régine Aubry**, présentée par M. Robert Courrier.

Des Notes antérieures (1) ont montré les caractéristiques de la gonade du Pulmoné *Limnæa stagnalis* et les rapports de situation et d'évolution des deux sortes de gamètes et des cellules nourricières : il s'agit d'un hermaphrodisme parfait dans l'ensemble de la glande, protandrique pourtant si l'on ne considère qu'une portion de paroi de chaque acinus; d'autre part les cellules nourricières servent d'apport nutritif aux éléments mâles à tous les stades de la gamétogénèse. Rappelons enfin le rôle que semble jouer le canal hermaphrodite (2) comme réserve de cellules germinales.

Nous nous sommes proposé d'influencer le cycle d'émission et d'évolution des éléments gamétiques et nourriciers par l'action de différentes hormones sexuelles; dans ce but nous avons opéré sur deux espèces de Pulmonés, la Limnée (*Limnæa stagnalis*) et l'Escargot (*Helix pomatia*, *Helix aspersa*), en utilisant deux produits commerciaux qui correspondent à deux dosages différents : propionate de testostérone (PPT) (en ampoules de 1 ml dosées, soit à 10 mg, soit à 25 mg).

Ce produit a été administré en injections intramusculaires, selon des doses variant de 0,25 à 5 mg; les animaux furent sacrifiés à des intervalles de 1 à 10 jours après les injections. L'expérience a porté sur une centaine d'animaux, non compris les témoins.

Dans les deux espèces, les effets produits par l'hormone sont de nature différente par rapport aux éléments germinaux et aux cellules nourricières : alors que ces dernières restent quantitativement et qualitativement à l'état normal, des changements se manifestent dans les gamètes des deux lignées. Chez les animaux sacrifiés au bout d'un jour après les injections, l'image microscopique de la glande hermaphrodite est peu modifiée : l'épithélium germinatif est très mince, le nombre de spermatogonies est extrêmement élevé, et très nombreuses sont celles qui se trouvent en division; les spermatocytes sont au repos; dans le canal hermaphrodite, la lumière a son contenu normal, mais l'aspect de la paroi révèle une pleine activité : les noyaux d'aspect jeune y sont extrêmement nombreux, formant en maints endroits des îlots importants, et au niveau de ces îlots on note de nombreuses divisions.

En revanche, chez les animaux sacrifiés de 5 à 7 jours après les injections de PPT, les effets produits sont plus marqués. Comme dans le cas précédent, l'épithélium germinatif est peu élevé et l'épithélium du canal hermaphrodite est en pleine activité. Mais les spermatogonies sont revenues à un chiffre normal, et les divisions parmi elles sont devenues très rares. Ce qui frappe à ce stade, c'est la quantité élevée de spermatocytes, et la grande majorité d'entre eux se trouvent en pleine méiose, généralement en métaphase. Pour ce qui est de la lignée femelle, les gamètes sont présents en quantité normale, mais la plupart d'entre eux sont entrés en atrésie; les noyaux sont généralement encore en bon état, mais les contours cytoplasmiques sont devenus flous et comme détruits par endroits (le follicule est rompu, la membrane cellulaire a disparu, au moins en partie). Dans les glandes contenant peu d'ovocytes, ceux-ci sont tous atteints.

Chez les animaux sacrifiés au-delà de 7 jours après les injections, le rapport quantitatif entre spermatocytes et éléments en spermiogénèse est inversé : les spermatocytes sont devenus beaucoup moins nombreux, les méioses exceptionnelles, par contre le nombre de spermatides et de jeunes spermatozoïdes est très élevé. Dans le canal hermaphrodite la paroi accuse une activité un peu moins grande que dans les cas précédents, mais sa lumière est bourrée de spermatozoïdes dont beaucoup n'ont pas encore atteint la pleine maturité. Parmi eux traînent par-ci par-là des gamètes mâles encore peu évolués et frappés d'atrésie.

Des effets ainsi constatés, il ressort que le PPT exerce une action stimulatrice très nette dans le sens mâle, et très probablement une action inhibitrice dans le sens femelle.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) R. Aubry, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1498, 1626, 1856 et 2075; 149, 1955, p. 390.

(2) R. Aubry, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1786; L. Bounoure et R. Aubry, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1453.

BIOLOGIE. — *Présence de tréhalose dans l'œuf durable* d'Artemia salina *L.* Note de Mlle **Janine Dutrieu**, présentée par M. Louis Fage.

Dans deux Notes précédentes (1), (2) portant sur la composition chimique de l'œuf durable d'*Artemia salina* et les modifications de cette composition au moment de l'éclosion, j'ai montré qu'il existait dans l'œuf une très forte proportion d'une substance passant dans l'alcool bouillant, lors de l'extraction au Kumagawa, mais insoluble dans le benzène. M'appuyant sur quelques observations (solubilité dans l'alcool, absence de pouvoir réducteur, mais apparition de celui-ci après hydrolyse acide), je concluais qu'il s'agissait vraisemblablement d'un glucide de faible poids moléculaire, en majeure partie utilisé par l'embryon au moment de l'éclosion. Son importance, à la fois quantitative (10 % de l'œuf total, soit 15 % environ de l'embryon) et fonctionnelle m'a amenée à en préciser la nature.

Extraction et cristallisation. — Une extraction à l'alcool a 70-80° à froid, suivie de l'évaporation de l'extrait obtenu et de sa délipidation par le benzène ou l'éther de pétrole, permet d'obtenir un résidu amorphe solide. Sa solution aqueuse abandonnée à une lente évaporation laisse déposer de très beaux cristaux. On les purifie par recristallisation dans l'eau distillée ou l'alcool hydraté.

Identification. — Ces cristaux sont transparents, incolores, inodores et sans saveur prononcée. Ils sont très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool fort, mais insolubles dans les autres solvants organiques. Leurs solutions aqueuses ne réduisent pas la liqueur de Fehling; mais après hydrolyse par HCl N pendant 1 h 30 mn à 2 h, elles la réduisent fortement et des dosages, par la méthode de G. Bertrand, donnent une teneur en glucose de 90 à 93 %.

La chromatographie sur papier du liquide d'hydrolyse montre la présence exclusive de glucose. La chromatographie de ce même liquide, mais après des temps très variables d'hydrolyse, montre la libération progressive et exclusive de glucose. De plus, les valeurs du pouvoir rotatoire (+ 175°) sont concordantes. Enfin la chromatographie sur papier montre que le glucide étudié et le tréhalose, utilisé en témoin externe et interne, présentent le même R_f.

Ces diverses observations (forme cristalline, solubilité, pouvoir rotatoire, chromatographie, absence de pouvoir réducteur, cession exclusive

de glucose par hydrolyse acide), permettent d'exclure tous les holosides connus autres que le tréhalose.

Donc l'œuf d'*Artemia* est riche en un glucide de réserve qui est à peu près certainement du tréhalose. Il semble y exister à l'état libre, non combiné à des protéines : en effet, une suspension aqueuse d'œufs pulvérisés le laisse diffuser à travers une membrane de collodion. Il en existe de petites quantités chez le nauplius et chez l'adulte, mâle et femelle.

Conclusion. — Depuis longtemps, la présence de tréhalose est connue dans le règne végétal (Champignons, notamment levure de bière). Par contre, jusqu'à ces dernières années, il était inconnu dans le règne animal, si l'on excepte toutefois le cas des coques de tréhala. Aussi, son identification dans des œufs en vie latente de Crustacés pouvait paraître douteuse. Cependant des publications récentes m'ont appris qu'il avait été déjà mis en évidence dans le règne animal.

Les premiers, Wyatt et Kalf ([3]) le signalent chez les Insectes; ils l'ont trouvé en abondance dans les pupes de *Telea polyphemus* dont il constitue la majeure partie des glucides de l'hémolymphe, ainsi que chez sept autres insectes.

Kuwana l'avait mis en évidence chez le ver à soie dès 1937 ([4]), mais sans en reconnaître la nature exacte. Duchateau, Florkin et Gromadska ([5]) suivent les variations de son taux chez *Sericaria mori* (augmentation du taux pendant la vie nymphale). Fairbairn et Passey l'extraient de l'œuf enkysté d'*Ascaris lombricoides* ([6]), puis des Ascaris adultes ([7]). Fairbairn le trouve chez un autre Nématode, *Porrocæcum decipiens* ([8]). Chez *Artemia salina*, il constitue également la principale réserve de l'embryon en vie latente.

Le tréhalose paraît donc avoir une assez large répartition dans le règne animal, tout au moins chez les Arthropodes et les Némathelminthes. Sa recherche systématique pourrait présenter un grand intérêt, ainsi que l'étude de son métabolisme, concurremment à celui du glucose et du glycogène.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 98.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2650.
(3) *Feder. Proc. U. S. A.*, 15, n° 1, 1956, p. 388.
(4) *Jap J. Zool.*, 7, 1937, p. 273.
(5) *Arch. inter. Physiol. Bioch. Belg.*, 66, n° 3, 1958, p. 434-435.
(6) *Canad. J. Bioch. Physiol.*, 35, n° 7, 1957, p. 511-525.
(7) *Exper. Parasit. U. S. A.*, 6, n° 6, 1957, p. 566-574.
(8) *Nature*, 181, n° 4 623, 1958, p. 1593-1594.

BIOLOGIE. — *Les échanges trophallactiques chez le Termite à cou jaune* (Calotermes flavicollis *Fabr.*) *étudiés à l'aide du phosphore radioactif.* Note de Mme **Jacqueline Alibert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons étudié à l'aide du phosphore radioactif, les modalités des échanges trophallactiques dans une société de Termites à cou jaune.

1. *Quels sont dans une colonie, les individus capables de s'alimenter par eux-mêmes ?* Des groupes de Termites, composés d'individus du même stade, sont isolés sur du papier filtre imbibé au préalable d'une solution neutralisée de phosphore 32. Toutes les précautions sont prises pour éviter la contamination externe des Insectes. De nombreux contrôles de radioactivité des pattes et de la cuticule sont d'ailleurs effectués, ainsi qu'une vérification de l'ingestion du phosphore par autoradiographie des tubes digestifs. Les expériences sont faites à une température de 25° C. La radioactivité de chaque individu est mesurée toutes les heures au compteur de Geiger.

Ni les soldats, ni les larves du premier stade n'ingèrent de nourriture brute, ce qui confirme les observations faites par Grassé et Noirot (1). De plus, les larves du deuxième stade présentent au bout de 24 h d'isolement une contamination trop faible pour qu'on puisse affirmer qu'elles se soient alimentées. Ce n'est qu'à partir du troisième stade jusqu'au stade à longs fourreaux alaires, périodes de mue exceptées, qu'on peut parler réellement de prise directe de nourriture; nous observons une rapidité et une capacité d'ingestion plus grande dans le cas de larves âgées et de nymphes à très courts fourreaux alaires.

Les ailés, après 70 h d'isolement ont une radioactivité nulle. Il n'est pas sûr que ce temps d'expérience soit suffisant. Il s'agit là d'ailés nés en élevage n'ayant pas eu la possibilité d'essaimer. Isolés après un vol nuptial expérimental, des couples d'ailés montrent une radioactivité déjà décelable au bout de ce même temps; celle-ci s'accentue au cours des heures qui suivent.

Des couples de sexués imaginaux fonctionnels, âgés de trois ans, sont encore capables de se nourrir directement. Ils ne commencent à attaquer le substrat sur lequel ils sont isolés qu'après 65 à 75 h. La quantité de substance ingérée est plus grande chez la femelle que chez le mâle, sans toutefois atteindre celle des larves ou des nymphes placées dans les mêmes conditions expérimentales. Il en est de même pour des couples de néoténiques âgés. On sait que dans une colonie en équilibre, les sexués fonctionnels sont nourris de salive sécrétée par les larves et les nymphes (1). Cette expérience montre qu'ils n'ont pas perdu la faculté de se nourrir directement de matériaux solides.

2. *Rapidité des échanges alimentaires.* — Des groupes de Termites sont isolés comme précédemment sur une nourriture radioactive. Lorsqu'ils ont absorbé suffisamment de substance, c'est-à-dire au bout de 24 à 48 h, ils sont repérés par des marques de vernis et replacés dans leur colonie d'origine ou mélangés à certains groupes homogènes de leurs congénères.

Nous avons recherché le nombre optimum d'individus rendant la progression de l'isotope facilement observable. De nombreux essais ont montré qu'il fallait mettre un Termite radioactif au contact de 10 Termites normaux pour que le phosphore puisse se répartir dans tout le groupe en 30 h environ. Cette proportion de 1 pour 10, applicable à des colonies entières, a été maintenue dans toutes nos expériences.

En suivant la progression du phosphore au cours du temps, on constate qu'après 12 h de contact entre les Termites « donneurs » (initialement contaminés) et les colonies entières, 40 % seulement des individus présentent une radioactivité décelable, quoique assez faible. Au bout de 20 h, 70 % sont contaminés; la radioactivité moyenne : (Σ des activités en coups par minute/nombre d'individus contaminés) répartie dans la colonie « réceptrice » augmente encore régulièrement avec le temps de contact. La radioactivité d'un individu au moment de la mesure ne résulte pas d'un seul échange, mais de nombreuses prises et retransmissions « d'aliments élaborés ». Après 35 h seulement, par le jeu des échanges alimentaires, le phosphore se transmet de proche en proche à toute la colonie.

La propagation d'une substance radioactive dans une colonie de *Calotermes* est donc incomparablement plus lente que dans une société d'Abeilles ([2]). Plus lente aussi que chez les Fourmis évoluées [*Formica rufa* ([3]), *Formica fusca* ([4])], mais plus rapide que chez les Fourmis primitives (*Pogomyrmex badius*) ([4]).

3. *Rôle des différentes castes dans la trophallaxie.* — Les courbes de fréquence (nombre d'individus en fonction de leur radioactivité) représentant la distribution finale d'un isotope dans une colonie tendent à se rapprocher d'une courbe de Gauss, mais avec des irrégularités nombreuses. Il est vraisemblable que la composition du groupe « donneur radioactif » et du groupe « récepteur » a une influence sur les échanges trophallactiques. Ce problème est à l'étude et nous le préciserons plus tard.

Des expériences faites sur des groupes homogènes moins denses, ajoutées à l'étude des colonies entières nous montrent déjà que les diverses catégories d'individus ne se comportent pas de la même façon.

Les larves à partir du stade 3, les nymphes jusqu'au dernier stade, sauf pendant la mue jouent un rôle actif dans la « rumination sociale » de la colonie.

Les nymphes à longs fourreaux alaires sont cependant moins bonnes donneuses que les autres individus. Sont-elles plus rarement sollicitées

par leurs congénères ? Nous n'observons, au contraire, aucune différence appréciable entre larves âgées et nymphes à très courts fourreaux alaires.

Les larves du premier stade ne prennent pas « d'aliment brut »; les larves du deuxième stade sont capables d'en ingérer directement en très faible quantité. Elles sont donc nourries par leurs congénères, mais leur activité finale est trop basse pour être mise en évidence par les méthodes de mesure utilisées.

Les soldats acceptent leur nourriture indifféremment, semble-t-il, des larves 3ᵉ, 4ᵉ, 5ᵉ stades et des nymphes. Nous avons observé l'existence d'échanges alimentaires entre soldats. Nous n'oserions affirmer qu'il s'agisse d'un comportement normal, ces expériences ayant été faites sur des groupes composés uniquement d'individus de cette caste, isolés du reste de la colonie.

Les ailés ne sont contaminés qu'au bout d'une centaine d'heures. L'activité des sexués fonctionnels, également, est toujours plus faible que celle des larves ou des nymphes. Ils ne sont radioactifs qu'en fin d'expérience après 30 h de contact. Ces deux résultats ont, sans doute, des significations différentes. Les sexués fonctionnels sont nourris de liquide salivaire ([1]). Leur faible contamination serait due au fait que, dans les limites de l'expérience, le phosphore ne s'est pas encore concentré dans la salive des « donneurs ». D'autre part, la contamination plus tardive des ailés, semble indiquer une fréquence plus faible des échanges de nourriture avec le reste de la colonie. Mais le temps de passage du phosphore dans les glandes salivaires n'a pas été déterminé avec une exactitude suffisante pour que nous soyons plus affirmatif. Ceci montre la nécessité de distinguer les différents types d'aliments échangés : liquide proctodéal ou liquide stomodéal ([4]).

Ces expériences préliminaires nous permettent déjà d'apprécier l'intensité des échanges alimentaires dans une colonie de *Calotermes*. Nous pouvons, dès maintenant, penser que tous les individus d'une même colonie, selon leur caste et leur stade, ne pratiquent pas identiquement la trophallaxie.

([1]) P.-P. Grassé et Ch. Noirot, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 79, 4, 1945, p. 1-20.
([2]) H. L. Nixon et C. R. Ribbands, *Proc. R. Soc.*, (B), 140, 1952.
([3]) K. Gösswald et Kloft, 3ᵉ *Cong. Internat. Insectes Soc.*, 1957.
([4]) E. O. Wilson et T. Eisner, *Insectes Soc.*, 4, 2, 1957, p. 157-166.

(*Laboratoire du Professeur Gösswald, Université de Wurzbourg; Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications du cycle sexuel chez les femelles des Oniscoïdes supérieurs ayant reçu un implantat testiculaire.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez une ♀ adulte et fécondée, lorsque l'implantation est faite en période de repos sexuel, la ♀ n'effectue plus que des mues normales; en période de reproduction, la première mue, plus rarement la deuxième, peuvent être encore parturiales. La différenciation d'un marsupium coïncide toujours avec la maturation des ovocytes qui, dans certains cas, ne sont pas pondus.

Chez les Oniscoïdes supérieurs (*Porcellionidæ*, *Armadillidiidæ*), les ♀ adultes et fécondées, élevées au laboratoire à 20°, offrent un repos sexuel de septembre à février, puis entrent dans une période de reproduction qui comporte deux à quatre mues parturiales. Ces dernières peuvent se succéder sans interruption — c'est le cas le plus fréquent — ou bien une mue normale, c'est-à-dire une courte phase de repos, peut s'intercaler entre elles.

L'implantation d'un testicule muni de son filament androgène (1) a été effectuée avec succès à des moments variables du cycle sexuel chez 37 ♀ adultes ayant déjà mis bas.

1. *Lorsque l'implantation est effectuée en période de repos sexuel*, la ♀ ne présente plus que des mues normales.

Ce résultat a été observé chez neuf ♀ d'*Armadillidium vulgare*, dont trois ont été opérées le 15 octobre et les six autres le 7 décembre 1954, dont deux avec ovariectomie unilatérale préalable. Ces ♀ ont survécu de 3 mois à 19 mois 1/2 et ont effectué deux à huit mues normales. La mue parturiale des ♀ témoins, qui avaient subi à la même époque, soit une implantation sans effet masculinisant (utricule sans filament androgène), soit une ovariectomie unilatérale sans implantation, est intervenue entre le 25 février et le 3 mai, avec maximum au début de mars. Les ♀ masculinisées ont présenté deux ou trois mues pendant cette période.

La comparaison des ovaires, prélevés d'une part lors de l'implantation, d'autre part étudiés en coupes sériées chez 2 ♀ masculinisées sacrifiées à l'époque de maturité ovarienne des témoins, montre que la vitellogénèse est restée stationnaire. Ainsi, en période de reproduction, la libération de l'hormone qui commande la différenciation des oostégites ne peut s'effectuer en l'absence de maturation des ovocytes.

2. *Lorsque l'implantation est effectuée pendant la période de reproduction* les résultats sont variables : quatre cas peuvent se présenter.

a. La ♀ n'effectue plus que des mues normales. Ceci n'a été observé que chez trois individus (2 *Armadillidium vulgare* et 1 *Porcellio dilatatus*).

Le premier, opéré le 4 février 1956 et suivi jusqu'au 19 septembre a effectué trois mues normales, dont la première est intervenue 21 jours après l'implantation et a coïncidé avec la mue parturiale des trois ♀ témoins qui avaient reçu le même jour un utricule testiculaire sans filament androgène. Le deuxième, opéré le 10 février 1956 a été suivi 2 mois 1/2, pendant

lesquels il a mué deux fois, sa première mue ayant coïncidé avec la mue parturiale des témoins. Le troisième, opéré le 13 mars 1958 a été suivi jusqu'au 21 juin et a accompli deux mues, dont la première, survenue 37 jours après l'implantation, a coïncidé avec la mue parturiale des huit ♀ témoins qui avaient reçu à la même époque un utricule muni ou non de son filament androgène. L'examen des gonades du troisième individu a montré que quelques ovocytes avaient poursuivi leur vitellogénèse, sans toutefois l'achever.

Chez ces trois individus, qui ont été opérés au stade C de l'intermue, la masculinisation externe a débuté à la première mue postopératoire.

b. La première mue est normale, la deuxième est parturiale et toutes les autres sont normales. Ceci a été observé chez quatre individus (1 *Oniscus asellus*, 1 *Armadillidium nasatum* et 2 *A. vulgare*), qui ont été opérés au stade C de l'intermue.

Les trois premiers ont été implantés de février à avril, avant la première ponte de l'année. Ils ont présenté une masculinisation externe dès leur première mue et l'ont poursuivie à la mue parturiale qui n'a pas été suivie de ponte. L'examen des ovaires en coupes sériées, quelques jours après la date normale de la ponte, a montré que les œufs étaient mûrs mais avaient subi une lyse; la couronne de cellules folliculaires aplaties persistait contre la paroi ovarienne, mais avait disparu entre les ovocytes; l'oviducte était normalement préparé à la ponte.

Le quatrième individu, implanté le 28 juin alors qu'il était gravide, a offert à la mue postparturiale une très faible masculinisation des deux premières paires de pléopodes; la deuxième mue, qui fut de nouveau parturiale, a été suivie d'une mise-bas normale (117 pulli), tandis que la masculinisation externe restait faible.

c. La première mue est parturiale, toutes les autres sont normales. C'est le cas le plus fréquent, observé chez 20 individus (12 *P. dilatatus*, 8 *A. vulgare*). Les implantations ont été effectuées avant la première ponte de l'année, mais à des moments variables du cycle d'intermue :

— Chez les huit individus implantés au stade D de l'intermue, soit moins de 20 jours avant la mue parturiale, il y a ponte, incubation des œufs et mise-bas d'une portée normale. Dans le cas d'implantation d'un seul filament androgène la masculinisation externe ne débute qu'à la deuxième mue, ainsi que je l'ai signalé dans une Note précédente (2), par contre, en implantant deux filaments androgènes, j'ai observé un début de différenciation ♂ externe dès la première mue postopératoire, à condition que celle-ci intervienne au moins 10 jours après l'implantation. Il doit s'agit, comme je l'ai suggéré (3), d'un seuil d'action correspondant à une concentration efficace, qui est atteinte au bout d'un temps moitié (21 jours avec un seul filament androgène), conforme aux prévisions;

— Chez les individus implantés au stade C de l'intermue, la masculinisation débute à la premiére mue, par contre l'avenir de la ponte est variable et dépend du nombre de jours qui s'est écoulé entre l'opération et la mue parturiale : avec un intervalle de temps de 21 à 30 jours (5 cas), l'implantation ne pertube pas l'incubation et la mise-bas; lorsque l'intervalle atteint 36 jours (4 cas), la ponte a lieu mais la portée avorte. La période critique correspondant à l'implantation d'un seul filament androgène est comprise entre 36 et 34 jours, car j'ai observé un avortement à 34 jours, tandis qu'un individu opéré 35 jours avant la mue parturiale a mis bas une faible portée, tout en présentant une masculinisation externe

analogue à celle du précédent. En cas d'avortement de la portée il a été vérifié que le développement des cotylédons dans le marsupium était incomplet et que les œufs, généralement non segmentés, offraient des figures de lyse.

d. Enfin chez un seul individu (*Porcellio lævis*) *les deux premières mues ont été parturiales* :

La première, survenue 12 jours après l'implantation, a été suivie d'une mise-bas normale; la deuxième, survenue 61 jours après l'implantation, n'a pas été suivie de ponte. La masculinisation est demeurée faible et s'est limitée aux deux premières paires de pléopodes.

Ces résultats montrent la possibilité d'une action brutale de l'hormone mâle (arrêt immédiat des mues parturiales) ou, au contraire, d'une action plus ménagée, permettant la maturation des œufs et la différenciation d'un marsupium. L'époque et la durée d'implantation étant les mêmes dans les deux cas, l'arrêt immédiat des mues parturiales doit correspondre à une sécrétion plus abondante d'hormone mâle, par un implantat dont la reprise a été très rapide. Il est à remarquer cependant qu'on ne peut avoir la certitude absolue que la première mue aurait bien été parturiale car la maturité sexuelle est sujette à des variations individuelles.

D'une façon générale la différenciation du marsupium coïncide avec la maturité des œufs, même en l'absence de ponte. Ceci constitue la réciproque du résultat observé précédemment, par implantation en période de repos sexuel, et rejoint les observations effectuées par Mme Charniaux-Cotton chez l'Amphipode *Orchestia gammarella* ([4]). Les cas de ponte incomplète ou d'absence totale de ponte semblent correspondre ici à l'impossibilité de descente des œufs, due à leur liquéfaction et à leur adhérence aux parois de l'ovaire. L'avortement des œufs pondus s'explique également par leur lyse partielle.

La masculinisation externe évolue généralement de pair avec la lyse des ovocytes. Le seuil de sensibilité des ovocytes est un peu plus élevé que celui des appendices, principalement des deux premières paires de pléopodes. On observe en effet chez les ♀ proches de la mue parturiale une évolution normale des ovocytes malgré un début de masculinisation externe qui, pour un seul filament implanté entre le 34e et le 21e jour, se limite aux pléopodes et, pour deux filaments implantés entre le 20e et le 10e jour avant la mue parturiale, s'étend aux deux premières paires de péréiopodes. Les seuils de sensibilité des différents stades de l'ovogénèse semblent très voisins : l'examen des gonades des ♀ implantées montre que tous ces stades sont atteints en même temps. Par ailleurs, en prenant comme base de comparaison de la quantité d'hormone mâle diffusée l'état de la masculinisation externe, les deux seuls cas observés de maturation d'une deuxième ponte — qui supposent une croissance des jeunes ovocytes entièrement échelonnée pendant l'implantation — coïncident avec une masculinisation

externe limitée aux pléopodes, c'est-à-dire comparable à celle qui permet également la maturation des ovocytes âgés.

(*) Séance du 9 février 1959.
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1238.
(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2030.
(3) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 686.
(4) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1487.

ÉTHOLOGIE. — *Sur la signification des huttes d'hiver d'*Ondatra zibethica *L.* Note de MM. **Roger Darchen** et **Jacques Lecomte**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ondatra zibethica L. connu sous le nom de Rat musqué, est un Rongeur américain introduit en Europe pour l'élevage. Des animaux évadés ont colonisé un certain nombre de biotopes et à l'heure actuelle, le Rat musqué est parfaitement acclimaté dans une grande partie du territoire français.

Ces Rongeurs, en dehors du fouissement de terriers compliqués, présentent la particularité d'édifier au début de l'automne des huttes qu'ils occupent pendant toute la mauvaise saison. Ces huttes existent chaque fois que le biotope s'y prête. Elles se rencontrent essentiellement en eaux dormantes et peu profondes. Elles peuvent être construites sur une éminence de terre ou une souche affleurant la surface de l'eau, ou entre les branches d'un arbre, si la montée des eaux le permet. Très fréquemment cependant le Rat musqué construit son édifice sur le fond même de l'étang. Dans ce dernier cas, qui correspond pour nous à la forme la plus typique, la hutte est d'abord constituée d'un socle grossier formé de végétaux aquatiques. Le dôme de la hutte qui peut atteindre et dépasser 1 m de hauteur, est constitué de matériaux plus fins; souvent ces matériaux sont roulés en boules de grosseur variable. Les plantes aquatiques ou semi-aquatiques les plus diverses peuvent d'ailleurs être employées et l'architecture de chaque hutte se ressent des matériaux utilisés par le constructeur.

A l'intérieur du dôme se trouve une cavité, la niche, qui communique avec l'extérieur par une ou plusieurs galeries dont l'entrée se trouve immergée. De l'entrée rayonne sur le fond du plan d'eau un certain nombre de chenaux permettant aux rats de rentrer et de sortir en plongée profonde.

La hutte d'hiver du Rat musqué étant ainsi sommairement décrite, il nous semble utile de poser la question de sa signification. Bien des hypothèses ont déjà été proposées, pour Soulié (1) par exemple, il s'agit d'un abri où la famille passe l'hiver. Pour Ulbrich (2), il s'agit d'un abri de protection, d'une réserve d'air utilisé quand les étangs sont pris en glace,

enfin d'une réserve de nourriture. Aucune de ces hypothèses ne semble absolument satisfaisante. Tout d'abord, en ce qui concerne le rôle d'abri, nous remarquerons qu'un Rat musqué ne cherche jamais refuge dans une hutte lorsqu'il est effrayé mais dans un terrier ou en plongeant profondément. L'approche d'une hutte provoque presque toujours la fuite au dehors, de son propriétaire. Les visites effectuées aux huttes par les rats ne sont pas nombreuses, un dispositif enregistrant les séjours dans la niche des animaux a permis de vérifier ce que la simple observation suggerait déjà. Une hutte peut très bien rester une dizaine d'heures et plus sans recevoir de visites. Nous ne savons pas si un rat peut construire et utiliser plusieurs huttes, ou si une seule hutte est commune à plusieurs individus. Cependant, le fait qu'il peut exister sur des pièces d'eau de dimension médiocre, une seule et unique hutte et que par ailleurs, les chenaux creusés par les rats relient rarement les huttes entre elles, peut incliner à penser que le plus souvent un individu ne possède qu'une hutte. De toute manière, il n'est pas possible de penser qu'une famille hiverne dans ce type d'habitation. Il est facile de vérifier que les terriers continuent à être habités durant les plus grands froids.

En ce qui concerne le fait que la niche soit utilisée comme réservoir d'air; nous ne voulons pas le nier entièrement. Signalons cependant qu'il n'est pas possible de constater une corrélation entre la rigueur du climat et le nombre de huttes. D'autre part, les *Ondatra* sont parfaitement capables de percer des tunnels à travers une glace épaisse de plus de 10 cm et ne se font pas faute de conserver ainsi des accès à l'air libre, au voisinage des terriers et des huttes.

Enfin, le rôle de garde-manger paraît encore plus douteux; il ne nous est jamais arrivé au cours de nombreuses heures d'observations, de voir des rats manger les matériaux de la hutte. Il est au contraire fréquent, de les voir apporter de la nourriture sur le dôme et l'y manger. En ce qui concerne l'intérieur de la hutte, un examen des parois de la niche ne permet pas de penser que les rats puissent s'alimenter à leurs dépens.

On a aussi parfois voulu interpréter les niches multiples de certaines huttes comme des chambres de repos et des greniers. Nous avons pu mettre en évidence de manière certaine, que ces niches superposées correspondaient à des variations de niveau du plan d'eau et l'on ne saurait parler de grenier dans ce cas.

Quelle est donc la signification de la hutte ?

L'extérieur du dôme sert indiscutablement de réfectoire, le Rat (nous n'avons jamais vu deux individus dans la même hutte) grimpe par un côté préférentiel en portant la nourriture entre ses dents. On l'y voit également se nettoyer. Souvent il se constitue à proximité immédiate de la hutte, une réserve de végétaux alimentaires. Cette réserve constitue une sorte de

radeau et il n'est pas rare que le Rat prenne ses repas sur ce radeau. Il est assez fréquent aussi qu'il les prenne en tout autre endroit. Sur le dôme se trouvent également des résidus qui prouvent que le Rat y consomme d'autres aliments, que les végétaux qui le compose. On y rencontre ainsi des débris de poissons et des coquilles de mollusques. En fin de saison, vers le mois de mars ou le début d'avril, les huttes servent de lieu de défécation.

La signification de la niche est plus obscure; on peut cependant faire remarquer plusieurs points intéressants. Les huttes peuvent se trouver à proximité d'un terrier, mais très souvent se rencontrent à assez grande distance. Les terriers n'existent que dans les berges ayant une certaine élévation. Les huttes se trouvent dans les plans d'eaux peu profondes, 20 à 75 cm au moment du début de la construction, et au milieu des plantes qui les constituent. Il peut y avoir ainsi des huttes à plus de 100 m d'une berge et donc d'un terrier ou dans une zone marécageuse impropre au fouissement. Les enregistrements des séjours des rats dans les niches montrent que les visites coïncident le plus souvent avec les périodes d'activité maximum : matin et soir.

Il nous semble qu'une niche puisse être considérée comme *un abri, secondaire par rapport au terrier*, destiné à faciliter la récolte de nourriture durant la mauvaise saison en servant de lieu de repos. Le microclimat de la niche est d'ailleurs régulièrement plus chaud que l'eau ou l'air environnant. Il faut peut-être aussi souligner que le Rat musqué construit sa hutte avec une surabondance de soins qui peut paraître étonnante. Dès la fin de l'été commence la construction d'une série d'ébauches dont beaucoup seront abandonnées. Les huttes définitivement mises en chantier ne sont jamais terminées. Sans cesse le constructeur apporte de nouveaux matériaux et répare les dégâts occasionnés par les intempéries ou les brèches expérimentales que nous avons pratiquées.

Pour ce travail de construction ou d'accroissement, tous les matériaux sont bons. Dans les conditions naturelles, les matériaux issus de la végétation de l'étang et possédant une valeur alimentaire, sont presque seuls utilisés, ce qui a pu faire illusion. Des objets hétéroclites peuvent cependant être de loin en loin rencontrés dans les matériaux utilisés. Mais si l'on dépose aux environs du nid des matériaux inhabituels : morceaux de bois, copeaux, fragments de carton, le rat n'hésite pas à les utiliser en dépit de leur manque évident d'intérêt alimentaire.

Un tel trait n'est pas sans faire penser aux comportements d'amassement étudiés par les auteurs anglo-saxons sous le nom de « hoarding ».

(1) *Bull. Soc. Histoire naturelle*, Toulouse, **89**, fasc. 1-2, 1954, p. 39-46.
(2) *Die Bisamratte*, Dresden, 1930.

HÉMATOLOGIE. — *Modifications leucocytaires du sang du Lapin après injection intraveineuse d'un libérateur d'histamine.* Note de M. **Maurice Piette** et Mme **Colette Piette**, présentée par M. René Fabre.

L'injection intraveineuse chez le Lapin d'un libérateur d'histamine se traduit par une leucocytose importante et une chute considérable du taux des granulocytes basophiles du sang circulant, ce dernier phénomène étant comparable à celui qui est observé avec les labrocytes tissulaires.

La parenté des réactions cytochimiques des granulations cytoplasmiques des labrocytes (ou mastzellen) et des granulocytes basophiles a conduit à démontrer, au cours de ces dernières années, que ceux-ci étaient, en dehors de l'héparine, également riches en histamine ([1]), ([2]), ([3]). La mise au point d'une méthode de numération directe des granulocytes basophiles sanguins chez le Lapin ([4]) nous a permis d'examiner quelques problèmes relatifs à leur comportement dans diverses circonstances. Cette première Note est consacrée à l'étude de l'action du libérateur d'histamine connu sous le nom de composé 48/80, déjà réputé pour provoquer la dégranulation et la rupture des labrocytes ([5]).

Protocole opératoire. — Deux examens de sang sont pratiqués à 30 mn d'intervalle après un repos préliminaire de même durée sur dix lapins adultes qui reçoivent alors une injection intraveineuse lente (veine de l'oreille) d'un libérateur d'histamine ([6]) en solution isotonique, sous un volume réduit (2 ml). Des prélèvements de sang sont effectués sur l'autre oreille aux temps suivants : 5, 15, 30 et 45 mn, 1, 2, 4, 8 et 24 h, 2, 3 et 4 jours, afin d'étudier les réactions précoces et tardives. Il est procédé à des numérations de leucocytes totaux, de granulocytes basophiles et à une formule leucocytaire. Un nombre égal d'animaux témoins reçoivent une injection d'un volume identique de solution isotonique stérile de chlorure de sodium.

Résultats. — Ils sont exprimés sous la forme du rapport existant entre la valeur trouvée à un temps donné et la moyenne des deux examens préliminaires.

A. Injection de soluté isotonique de chlorure de sodium. — 1° *Leucocytes :* Dans les deux premières heures, il se produit toujours une leucocytose (maximum : 1,7; moyenne : 1,25), qui s'accentue d'ailleurs au cours de la première journée (moyenne : 1,5), le retour à la normale ayant lieu par la suite. Elle est due à une poussée de granulocytes amphophiles (pseudo-éosinophiles) parfois importante (4,6), car elle compense une chute du taux des lymphocytes (moyenne : 0,6).

2° *Granulocytes basophiles* (nombre par microlitre) : Chez l'animal normal,

ne recevant aucune injection, les variations spontanées sont importantes et se situent habituellement entre 0,6 et 1,4. Après injection du soluté isotonique, nous n'avons jamais noté de diminution dans les deux premières heures, mais une augmentation chez tous les animaux (maximum : 1,5; moyenne : 1,2). Par la suite, il se produit entre 2 et 24 h une chute (maximum : 0,45; moyenne 0,6), suivie d'un retour à la normale avec fluctuations habituelles dans les deux sens.

B. Injection intraveineuse de 48/80. — Le lapin s'avère comme un animal particulièrement résistant. Des essais préliminaires nous ont montré que si des doses de 5 mg par kilogramme de poids corporel étaient toujours rapidement léthales, certains individus résistaient à 3 mg/kg, et tous à 2 mg/kg. C'est cette dernière dose qui a été choisie.

Mais, la réaction observée pour cette posologie varie beaucoup d'un animal à l'autre : nulle, légère ou importante, cette dernière étant classiquement caractérisée par une agitation suivie d'un choc avec vasodilatation importante, objectivée au niveau de l'oreille, qui devient chaude et violacée, en donnant issue après piqûre à un sang noirâtre.

1° *Leucocytes :* Le choc, quand il existe, ne se traduit pas, comme on pourrait s'y attendre, par la leucopénie intense des chocs histaminiques chez des animaux sensibles. Par contre, dans les 2 h suivantes, et même chez les animaux ne présentant pas de réactions organiques, apparaît une leucocytose importante (maximum : 4,1; moyenne : 2,7) pouvant se prolonger durant 48 h (maximum : 4; moyenne : 2,1). Cette leucocytose est due à une considérable décharge dans le sang des granulocytes amphophiles (maximum : 7,3; moyenne : 2,4). Quant aux lymphocytes, après une chute primitive assez peu importante, leur taux remonte puis dépasse la valeur du départ, cette poussée n'atteignant cependant jamais l'amplitude de celle des amphophiles (maximum : 2,2; moyenne : 1,8).

2° *Granulocytes basophiles :* Deux animaux sur dix n'ont montré aucune réaction. Chez les autres, par contre, l'action du libérateur d'histamine est rapide (5 à 15 mn) et parfois très intense. On peut voir ainsi au maximum le taux tomber de 354 à 5 par microlitre (rapport : 0,015), soit une disparition de plus de 98 % des cellules. Malgré l'existence de deux animaux insensibles, le rapport moyen est de 0,49 avec une erreur standard de 0,12. Cette première manifestation est suivie d'une réaction inverse dans les deux premières heures (maximum : 2,9; moyenne : 2,1), qui peut d'ailleurs se poursuivre durant 24 h (maximum : 2,3; moyenne : 1,9). On observe donc en fait dans le temps une réaction inverse de celle provoquée par l'injection du soluté témoin.

Discussion des résultats. — Les variations observées après injections de solution isotonique n'appellent pas de commentaires particuliers. Le lapin est un animal particulièrement émotif : bien que manipulé avec

toute la douceur désirable, la contention nécessaire à l'introduction d'une aiguille dans une veine, l'injection, même lente, d'un soluté isotonique pourtant dépourvu de substances pyrogéniques se traduisent régulièrement par une leucocytose amphophile et basophile. Il s'agit d'une réaction dans un seul sens, connue déjà depuis longtemps, alors que les variations spontanées, d'une amplitude beaucoup moins accusée pour les leucocytes totaux et les amphophiles, mais sensiblement égale pour les basophiles, ont toujours lieu dans les deux sens. Tout doit être interprété en fonction de ces données quand les études portent sur des substances capables de provoquer une leucocytose ou une augmentation des granulocytes basophiles dans le sang circulant.

Des effets de l'injection du libérateur d'histamine, nous soulignerons :

1° la résistance du lapin à ce composé, parfois totale chez certains individus malgré l'importance des doses;

2° l'absence de leucopénie importante;

3° la constance d'une leucocytose que le calcul révèle comme statistiquement significative (degré de probabilité P inférieur à 0,01);

4° la chute considérable du taux des granulocytes basophiles du sang, suivie d'ailleurs rapidement d'une réaction inverse dépassant de loin les valeurs de départ.

Cet effondrement du taux des granulocytes basophiles, dont l'étude constituait le but essentiel de notre expérimentation, apparaît comme très superposable à ce qui est observé avec les labrocytes tissulaires. On retrouve d'ailleurs, comme c'est le cas avec ces dernières cellules, des images de « dégranulation » sur les frottis de sang. Les modifications peuvent d'ailleurs être plus profondes, pouvant aller jusqu'à la destruction totale; en effet, la disparition rapide des basophiles sanguins s'accompagne de l'apparition en proportions inaccoutumées d'images de lyses (ombres de Gumprecht), d'ailleurs promptement éliminées du courant sanguin, car elles ne se retrouvent plus 1 h après, au moment de la poussée réactionnelle des basophiles. S'il semble bien que les labrocytes et les granulocytes basophiles représentent deux cellules différentes par leur cytogénèse, les résultats de cette expérimentation corroborent l'hypothèse d'une communauté de certaines fonctions physiologiques, en relation avec l'existence d'histamine et d'héparine dans leurs granulations cytoplasmiques.

(1) H. T. Graham, O. H. Lowry, N. Wahl et M. K. Priebat, *J. exper. Med.*, **102**, 1955, p. 307.

(2) H. T. Graham, O. H. Lowry, F. Wheelwright, M. A. Lenz et H. H. Parish Jr., *Blood*, **10**, 1955, p. 467.

(3) H. T. Graham, F. Wheelwright, H. H. Parish Jr., A. R. Marks et O. H. Lowry, *Feder. Proceed.*, **11**, 1952, p. 350.

([4]) M. Piette et Mme C. Piette, *Ann. Pharm. Fr.* (sous presse).

([5]) J. F. Riley, *J. Path. Bact.*, 65, 1953, p. 471.

([6]) Polymère de condensation de la *p*-méthoxyphénétylméthylamine et du formol (composé dit 48/80).

(Laboratoire d'Hématologie, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *La teneur en flavines de tissus néoplasiques.* Note de **M. Albert-Jean Rosenberg, Mmes Lucienne Hurst** et **Rodica Emanoil**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous avons étudié la teneur en flavines totales, par rapport au foie normal, dans deux hépatomes différents : nous avons constaté leur forte diminution (environ 10 fois) dans les cellules néoplasiques.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que l'activité de la déshydrogénase *l*-β-hydroxybutyrique dans les mitochondries de l'hépatome ascitique de rat est nettement affaiblie par rapport à celle des mitochondries du foie normal de rat. L'importance des enzymes flaviniques est connue dans le métabolisme des acides gras.

Ceci nous a incités à étudier le rapport qui peut exister entre la teneur en flavines et la diminution du métabolisme des acides gras dans la cellule cancéreuse.

Dans ce travail, nous présentons une étude comparative concernant les flavines totales dans le foie du rat normal, dans le foie du rat porteur d'hépatome ascitique, ainsi que dans l'hépatome adapté à la croissance ascitique ([2]) et l'hépatome provoqué par le jaune de beurre.

Technique. — Les animaux utilisés appartenaient à la lignée Wistar et pesaient environ 250 g. Les rats utilisés pour l'hépatome ascitique ont reçu un régime alimentaire complet et de composition constante. Les rats soumis au jaune de beurre (*p*-diméthylaminoazobenzène) ont reçu un régime semi-synthétique partiellement carencé en protéine et en vitamines ([3]), auquel le colorant se trouve intimement mélangé à raison de 0,60 g/kg. Afin que la comparaison soit valable, nous avons utilisé un lot de rats témoins recevant le régime alimentaire complet et un autre lot recevant le régime semi-synthétique, partiellement carencé en protéines et en vitamines, mais dépourvu de colorant.

Pour le dosage des flavines, nous avons utilisé la technique de K. Yagi ([4]). Elle est basée sur la transformation des flavines en lumiflavines, par photodécomposition (en milieu alcalin). La lumiflavine est extraite par le chloroforme et on la dose par fluorométrie.

2 g de tissu fraîchement prélevé sont coupés en petits morceaux et plongés dans quelques millilitres d'eau à 90°. Les tubes restent à cette

température pendant 5 mn. On broie ensuite le tissu dans un homogénéiseur en verre de Potter-Elvehjem, on complète le volume à 20 ml avec de l'eau à 80°; on maintient à cette température pendant 15 mn. Sur cet extrait, on fait le prélèvement pour le poids sec et le dosage d'azote. On centrifuge l'extrait et l'on dose les flavines sur le surnageant. La photodécomposition s'effectue par irradiation pendant 60 mn, sur 1 ml de surnageant en présence de 2 ml NaOH—N. Après l'irradiation, on ramène le pH à 5 par addition de 0,2 ml d'acide acétique glacial. La lumiflavine est extraite par 7 ml de chloroforme saturé d'eau. Le dosage se fait sur une partie aliquote dans un fluorimètre (sensibilité 2.10^{-2} μg/ml).

Les résultats représentés dans le tableau sont les moyennes de quatre expériences (sauf pour la tumeur provoquée par le jaune de beurre).

	Teneur en flavines (exprimée en μg)		N	$\frac{F}{N}$
	par gramme de tissu frais.	par gramme de tissu sec.	(mg par gramme de tissu frais).	(par gramme de tissu frais).
Foie de rat normal	15,3	43,2	17	0,90
» » porteur d'hépatome acitique	15,5	46,5	17,3	0,89
Hépatome ascitique	1,7 (prélèvement total des cellules)	6,72	16,6	0,10
Foie de rat nourri au jaune de beurre (partie adjacente de la tumeur)	20	50	8,25	2,42
Foie de rat nourri au jaune de beurre (tumeur)	3,17	6,3	21,4	0,14

1° En ce qui concerne le foie normal et le foie de rat porteur d'hépatome ascitique, leurs teneurs en flavines sont semblables (15 μg par gramme de tissu frais).

2° La teneur en flavines de l'hépatome ascitique est nettement diminuée par rapport au foie du même animal, ainsi que par rapport au foie de l'animal normal (6 μg par gramme de tissu sec au lieu de 45 μg).

3° Le fait que la diminution de la teneur en flavines est due à la cancérisation est confirmé aussi par la comparaison effectuée sur la tumeur et sur la partie adjacente de cette tumeur dans le même foie (3,17 μg/g pour la tumeur, contre 20 μg/g pour la partie adjacente). Pour que la comparaison soit valable, nous avons vérifié la teneur en flavines des rats normaux soumis au régime semi-synthétique (sans jaune de beurre). Les valeurs trouvées sont légèrement inférieures à celles trouvées avec le régime complet, mais la différence est négligeable par rapport à la chute du taux en flavines des rats cancérisés (12 μg au lieu de 15 μg par gramme de tissu frais).

4° Il est à remarquer que le rapport flavines/azote par gramme de tissu frais est sensiblement le même en ce qui concerne le foie de rat normal et le foie de rat porteur d'hépatome ascitique (rats soumis au même régime). En ce qui concerne le rapport nettement supérieur de la partie adjacente de la tumeur, cela est dû probablement à la diminution du taux d'azote (régime carencé en protéines) et non pas à une différence de teneur en flavines.

Il est à souligner que la différence très importante entre la tumeur et la partie adjacente dans le même foie, se retrouve également concernant la glycolyse aérobie. En effet, plusieurs auteurs depuis Nakatani et coll. (5) ont trouvé une très forte glycolyse aérobie dans la tumeur, et une faible glycolyse aérobie dans la partie adjacente du même foie.

(1) A. Andrejew et A.-J. Rosenberg, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2191.
(2) A. Andrejew, A.-J. Rosenberg et F. Zajdela, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1855.
(3) L. Corre, P.-L. Mariani et R. Reverdin, *Bull. Assoc. franç. étude cancer*, 38, 1951, p. 144.
(4) K. Yagi, *Bull. Soc. Chim. franç.*, 1957, p. 1543.
(5) M. Nakatani, K. Nakano et Y. Ohara, *Gann*, 32, 1938, p. 240.

(*Institut de Biologie physico-Chimique et Fondation Curie, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CANCÉROLOGIE. — *Transmission de l'agent cancérogène AkR à des souris adultes d'une lignée homologue, spontanément résistante.* Note de M. **Jean-François Duplan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez des souris XVII adultes irradiées et restaurées par le foie fœtal AkR, l'inoculation de tissus leucémiques AkR provoque, outre des lymphosarcomes de greffe, des carcimones mammaires. Ceux-ci sont induits par l'agent cancérogène contenu dans les tissus AkR.

Les travaux de Gross (1), Stewart (2), Rogel et Rudali (3), Latarjet et de Jaco (4) ont montré que les tissus leucémiques provenant de souris AkR, contiennent un ou plusieurs agents subcellulaires doués d'activité cancérogène. Les filtrats *a*-cellulaires de tissus AkR lymphosarcomateux provoquent parfois l'apparition de sarcomes et de carcinomes quand on les inocule à des souris nouveau-nés, soit AkR, soit de lignées homologues. Les animaux adultes sont généralement résistants (5) ainsi que les nouveau-nés de certaines lignées (6). Quelques faits expérimentaux (7) suggèrent qu'il existe une corrélation entre la compatibilité aux tissus AkR des souris inoculées et leur sensibilité à l'agent, la résistance étant liée aux

réactions immunitaires du receveur. Il semble donc possible, en établissant un état de neutralité immunitaire vis-à-vis des tissus AkR, de favoriser, chez des animaux spontanément résistants, l'action oncogène de cet agent.

On a utilisé, dans cette expérience, des souris de la lignée pure XVII dont les nouveau-nés comme les adultes sont résistants à l'action cancérogène des filtrats AkR. A l'âge de 60 à 70 jours, ces animaux sont irradiés en totalité avec une dose de 700 r de rayons X (dose 90 % létale). On injecte à ces souris, par voie intraveineuse, une suspension de cellules hémopoïétiques préparée avec des foies fœtaux AkR. La mortalité diminue ainsi de 90 à 60 % environ. Les souris survivantes sont transformées en chimères pour un temps plus ou moins long et, pendant cette période où leurs cellules hémopoïétiques sont de type AkR, elles sont partiellement tolérantes aux cellules de cette lignée.

Quarante à soixante jours après l'irradiation, on leur inocule par voie intrapéritonéale 3.10^7 cellules leucémiques AkR.

Sur neuf souris femelles ainsi traitées, deux présentèrent 40 jours après la greffe de leucémie des lymphosarcomes dont elles moururent en moins de 100 jours; ces tumeurs sont dues à la greffe homologue des cellules leucémiques AkR ainsi que le démontrent les transplantations de retour qui ne poussent que chez AkR et non chez XVII.

Parmi les sept souris survivantes, quatre présentèrent des adénocarcinomes mammaires après des latences de 169, 210, 309 et 359 jours. Ce type de cancer n'existe pas spontanément dans la lignée XVII (moins de 1 pour 10 000) et n'est provoquée par les rayons X que chez 8 à 9 % des femelles ([8]).

Les greffes de retour de ces tumeurs montrèrent que les cellules tumorales étaient de type XVII et non de type AkR. Il s'agissait donc bien de cancers provoqués.

Tumeurs apparues chez des femelles XVII, *irradiées, restaurées avec du foie embryonnaire* XVII *ou* AkR *et greffées avec une leucose* AkR.

Dose de rayons X (r).	Lignée du foie fœtal.	Nombre de survivantes.	Greffe de leucémie AkR.	Nombre de tumeurs lymphoïdes par greffe (*).	Nombre de tumeurs mammaires.	Délai d'apparition des tumeurs mammaires.
700............	XVII	6	3.10^7	0	0	–
700............	AkR	9	3.10^7	2	4	169-210 309-359
700............	AkR	18	0	0	0	–
0............	0	43	3.10^7	0	0	–

(*) On ne tient pas compte ici des leucoses lymphoïdes dues à la restauration par des cellules fœtales AkR, mais seulement des tumeurs provoquées par la transplantation des cellules leucémiques.

Le tableau précédent montre que pour obtenir un tel résultat il est nécessaire que les souris XVII aient reçu successivement :

— une injection restauratrice de cellules hémopoïétiques (foie fœtal) AkR;

— une injection de cellules leucémiques AkR.

Le rôle des cellules hémopoïétiques AkR est, d'une part d'assurer la survie des souris irradiées, d'autre part de créer une tolérance immunitaire partielle aux tissus AkR. Les cellules leucémiques AkR mettraient à profit cette tolérance partielle, pour provoquer des lymphosarcomes de greffe et pour transmettre l'agent cancérogène qu'elles contiennent. On peut, en effet, démontrer que le facteur subcellulaire responsable des carcinomes mammaires est transmissible par une suspension de cellules leucémiques AkR : en injectant sous la peau de neuf nouveau-nés AkR, 500 cellules leucémiques isologues, nous avons obtenu sept lymphosarcomes au point d'inoculation, une tumeur mammaire et une tumeur parotidienne.

On peut donc admettre que les quatre carcinomes mammaires apparus chez les souris XVII ont été provoqués par l'agent cancérogène contenu dans la suspension de cellules leucémiques AkR. On voit aussi que cette transmission peut être réalisée chez des adultes d'une lignée résistante à condition de les avoir préalablement rendus partiellement tolérants aux tissus AkR. Enfin il est avéré que l'agent oncogène AkR est plus facilement toléré que les cellules leucémiques AkR; en effet, les souris qui ont présenté des tumeurs mammaires s'étaient auparavant montrées résistantes à la greffe des cellules leucémiques.

(1) L. Gross, *Cancer*, 6, 1953, p. 948.
(2) S. E. Stewart, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1955, p. 1391.
(3) R. Rogel et G. Rudali, *Bull. du Cancer*, 44, 1957, p. 483.
(4) R. Latarjet et M. de Jaco, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 499.
(5) L. Gross, *Cancer*, 3, 1950, p. 1073.
(6) L. Gross, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 64.
(7) G. X. Woolley et M. C. Small, *Cancer*, 9, 1956, p. 1102.
(8) A. Lacassagne, J.-F. Duplan et F. Zajdela, IId *International Symp. Mammary Cancer*, L. Severi, Perugia, 1958, p. 429.

CANCÉROLOGIE. — *L'effet solvant et la fixation de l'histamine par les substances cancérigènes.* Note (*) de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Le solvant se révèle un médiateur dont l'action, lorsqu'elle affecte l'incidence tumorale, atteint le processus de la cancérisation dans le blocage de l'histamine par la substance active.

Le véhicule dans lequel une substance chimique cancérigène est administrée pose un vaste problème ([1]), ([2]), ([3]). N'obtient-on pas des effets opposés avec le même solvant pour peu que la substance, au lieu d'être appliquée, soit injectée ([4]) ? Cependant, d'une manière assez générale, on a cru voir une accélération de l'incidence tumorale avec les huiles d'origine végétale ou minérale ([5]), ([6]), ([7]), ([8]) et une inhibition avec les graisses d'origine animale ([9]), ([10]), ([11]), ([12]); des résultats infirmés par les uns ([13]), confirmés par les autres ([14]) naquit une théorie lointaine sur le caractère hétéro-spécifique d'une graisse; les tentatives orientées sur le degré de saturation des chaînes d'acides gras tombèrent une à une ([3]), ([14]) et les élans portés sur la pénétration de la substance ne se brisèrent pas moins contre un scepticisme fondé « car les hydrocarbures, déclarent Setala et ses collaborateurs, peuvent pénétrer les structures cutanées, appliquées sous forme de cristaux » ([15]). Ainsi, le débat est-il loin d'être clos.

Étant donné la fixation élective des substances cancérigènes par l'histamine ([16]), ([17]), on pouvait se demander s'il n'existait pas un lien entre l'effet solvant et cette réaction.

L'étude présente montre que ce lien est réel et, pour établir une telle réalité, elle s'appuie sur une série d'expériences où « l'effet » obtenu avec des composés lipohydrophiles non ioniques du type « Tween » (Tw) ([22]) et éthylène-glycol (PEG) apparaît saillant et décisif ([15]), ([18]), ([19]), ([20]). Riska et Setala, en particulier, ont examiné l'action du 9.10-diméthyl 1.2-benzanthracène (DMBA) en application locale dans ces véhicules et certains Tw provoquent systématiquement un accroissement, certains PEG systématiquement un arrêt de la tumorogenèse ([18]), ([15]).

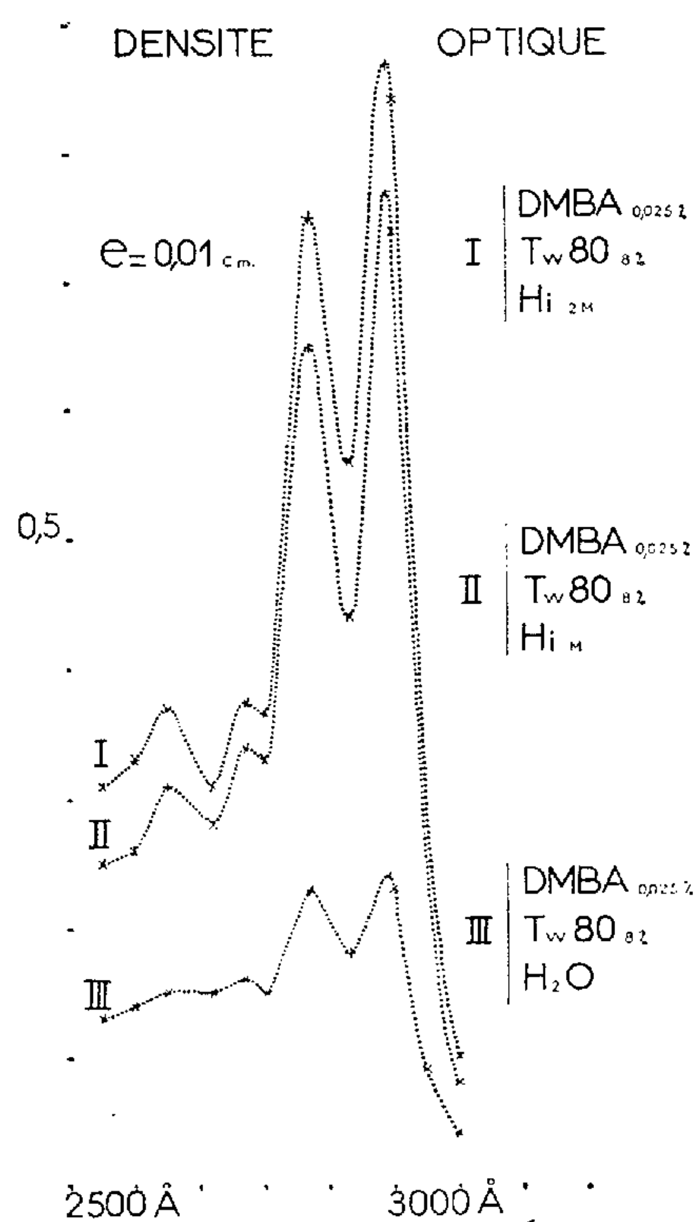
L'étude d'aujourd'hui est centrée sur le DMBA et s'étend au benzopyrène (B). Les solvants choisis sont les Tw 20, Tw 80, PEG 400, PEG 600, PEG 1500, qui figurent parmi ceux utilisés dans les expériences citées et qui donnent, dans les conditions d'observation, des milieux transparents se prêtant à l'examen dans l'ultraviolet. Les produits ont été pris à la même source.

L'expérience est conduite en milieu aqueux, car c'est là que les échanges biologiques se produisent. Conformément à la technique citée ([18]) et afin de prélever une quantité de substance qui s'échelonne sur une gamme aussi rigoureuse qu'étendue, on fait une solution de la substance dans l'acétone puis on verse dans les tubes un volume déterminé de cette solution. L'acétone, une fois évaporé, les tubes sont répartis en trois séries : *Série I* : Substance cancérigène + Solution d'histamine; *Série II* : Substance cancérigène + Solvant + Solution d'histamine; *Série III* : Substance cancérigène + Solvant + H_2O.

Pour chaque expérience, la concentration de substance dans les trois séries; la concentration de solvant dans les séries II et III; la concentration d'histamine dans les séries I et II sont identiques. Les taux varient de 0,01 à 0,5 % pour la substance cancérigène; de 0,05 à 50 % pour le solvant; de M à 4 M pour l'histamine. La durée du contact est de 2 à 20 jours à 25° et à 40°. Les mélanges sont examinés dans l'ultraviolet.

Le complexe histamine-substance n'apparaît tout au plus qu'à l'état de traces faibles dans les conditions expérimentales réunies pour les mélanges de la série I.

Avec les Tw, une solubilisation de la substance se produit; la substance apparaît en plus grande quantité dans le milieu où l'histamine est présente. Cet écart est d'autant plus considérable que le taux de l'histamine est plus élevé.



Il est certain que la solubilisation dans l'eau par le transporteur d'une substance peut entraîner une perte d'activité en raison d'une élimination facilitée de la substance [21], la production tumorale par un agent réclamant un contact prolongé avec l'organisme. Mais, dans le cas actuel, la solubilisation s'accompagne de la formation d'un complexe qui engage la substance et qui bloque l'histamine. De plus, en présence de Tw, la réactivité de l'histamine se manifeste dès la concentration M de l'amine, concentration pour laquelle le complexe histamine-substance n'apparaît pas sans Tw dans les conditions de l'expérience. Ainsi, les Tw solubilisent la substance dans l'eau et, ce qui plus est, assurent sa rencontre avec l'histamine suscitant la réponse de celle-ci.

Le comportement *des PEG* est autre : étudiés aux concentrations où ils ont inhibé la tumorogenèse dans les expériences si particulièrement

spectaculaires de Riska (concentration ≤ 25 %) et, observés dans les mêmes conditions que les Tw, ils ne font apparaître ni la substance, ni le complexe histamine-substance. Il y a lieu de signaler que, pris à un taux plus élevé (50 %), leur comportement est différent : la réaction se produit faiblement. Mais, si l'on ramène ensuite à 25 % la concentration maximale du solvant par addition d'eau ou bien d'histamine dans le même flacon, la substance précipite et la réaction de l'histamine est interrompue même si le contact se prolonge de huit jours à 40°. On rejoint ici encore Riska et Setala lorsqu'ils prévoient que la concentration du véhicule modifie l'action de celui-ci ([18]), ([15]).

Ainsi, le solvant se révèle-t-il non seulement un véhicule mais encore un médiateur dont l'action, lorsqu'elle affecte l'incidence tumorale, atteint le mécanisme profond de la cancérisation.

Le solvant qui accélère la tumorogenèse serait-il celui qui compose avec l'histamine ?

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) H. WEIL-MALHERBE, *Bioch. J.*, 40, 1946, p. 351 et 363.
(2) PH. SHUBIK et J. SICE, *Canc. Res.*, 16, 1956, p. 728.
(3) F. DICKENS, *Brit. Med. Bull.*, 4, 1946-1947.
(4) J. J. MORTON et G. B. MIDER, *Publ. Hoth. Rep. Wash.*, 55, 1940, p. 670.
(5) L. C. STRONG, *Arch. Path.*, 37, 1944, p. 131-135.
(6) M. ATHIAS et M. T. FURTADO-DIAS, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 237.
(7) P. R. PEACOCK et S. BECK, *Brit. J. Exp. Path.*, 19, 1938, p. 315.
(8) W. F. DUNNING, M. R. CURTIS et F. D. BULLOCK, *Amer. J. Canc.*, 28, 1937, p. 681.
(9) J. B. MURPHY et E. STURM, *Canc. Res.*, 1, 1947, p. 477.
(10) P. R. PEACOCK, *Proc. Leenwenhock Vereeniniging*, Amsterdam, juin 1935.
(11) A. F. WATSON, *Amer. J. Canc.*, 25, 1935, p. 753.
(12) L. C. MORTON et G. B. MIDER, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, New-York, 41, 1939, p. 357.
(13) M. B. SHIMKIN et N. B. ANDERVONT, *Publ. Rep. Wash.*, 55, 1940, p. 537.
(14) F. DICKENS et H. WEIL-MALHERBE, *Canc. Res.*, 2, 1942, p. 560; 4, 1944, p. 425; 6, 1946, p. 161.
(15) K. SETALA, P. HOLSTI et S. LUNDBOM, *Acta Un. Int. Canc.*, 13, 1957, p. 280.
(16) S. HATEM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2113; 245, 1957, p. 1850; 246, 1958, p. 2423 et 3136; 247, 1958, p. 1681.
(17) C. CHAMPY et S. HATEM, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 859.
(18) E. B. RISKA, *Acta Pathologica et Microbiol. Scand.*, Suppl., 114, 1956.
(19) F. BIELCHOWSKY et D. LINDSAY, *34th Rep. Brit. Emp. Canc. Comp.*, 1956, p. 370.
(20) I. BERENBLUM et N. HARAN, *Canc. Res.*, 15, 1955, p. 510.
(21) P. SHUBIK, R. BASERGA et A. C. RITCHIC *J. Canc.*, 7, 1953, p. 342-51.
(22) Les Tween sont des esters d'acide gras et d'anhydride de sorbitol condensés sur une chaîne d'oxyde d'éthylène. Le chiffre désigne l'acide gras ayant servi à l'estérification. Ainsi, Tween 20 : acide laurique; Tween 80 : acide oléique, etc.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Zoologie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Maurice Caullery*.

En première ligne . . . . M. **Henri-V. Vallois**.
En deuxième ligne . . . . M. **Emmanuel Fauré-Frémiet**.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique* . . . . MM. **René Jeannel**.
Jacques Millot.
Georges Teissier.
Étienne Wolff.

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Jean Verne**.
Robert Dollfus.

Les titres de ces candidats sont discutés.
L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1959.
(*suite*).

Id. *Vie sociale et thermorégulation chez le manchot empereur*, par Jean Prévost et F. Bourlière, in *Alauda*, tome XXV, n° 3, 1957; 1 fasc. 21 cm.

Id. *Note complémentaire sur la ponte et l'incubation chez le manchot empereur*, par Jean Prévost, in *Alauda*, n° XXI, n° 1, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Id. *Pathologie de l'altitude*, par P. L. Biget et Jean Rivolier, in *Encyclopédie médico-chirurgicale*, 1958; 1 fasc. 31,5 cm.

Id. *Étude comparative de la mortalité à la colonie de manchots empereurs de Pointe géologie pendant les années* 1952 *et* 1956, par Jean Prévost, in *L'Oiseau* et *R. F. O.*, vol. V., XXVIII, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Id. *Note complémentaire sur l'écologie des Pétrels de Terre Adélie*, par Jean Prévost, in *Alauda*, vol. XXVI, n° 2, 1958; 1 fasc. 21 cm.

Torfiano-bolotnye potchvy BSSR i ikh plodorodie : (Les sols de tourbe et de marécage de la Biélorussie), par I. S. Lupinovitch et T. F. Golub. Minsk, Éditions de l'Académie des Sciences de Biélorussie, 1958; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Metody rastchetov osnovanii i fundamentov promychlennœ i grafdanskœ stroitel, stvo (Méthodes de calculs des bases et fondations. Constructions industrielles et civiles), par E. F. Vinokurov. Minsk, Éditions de l'Académie des sciences de Biélorussie, 1958; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Drevnepaleozoïskie otlojenija Belorussii (Sédiments paléozoïques anciens de la Biélorussie), par A. S. Makhnatch. Minsk, Éditions de l'Académie des sciences de Biélorussie, 1958; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des sciences de Biélorussie. Institut de la Tourbe. *Sapropeli i ikh ispol' zovanie* (Les limons organiques et leur utilisation). Minsk, Éditions de l'Académie des sciences de Biélorussie, 1958; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Comité international des Poids et Mesures. *Procès verbaux des séances.* 2e série. Tome 26 B. Session de 1957 des Comités consultatifs. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 22 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (*Plantes vasculaires*) 97e fam. *Connaracées*, par Monique Keraudren. 158e fam. *Cornacées*. 158e *bis* fam. *Alangiacées*, par Monique Keraudren. Paris, Firmin-Didot, 1958; 2 fasc. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Problèmes de la vie, par Max Aron. Paris, Calmann-Lévy, 1958; 1 vol. 20,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

La vie et l'œuvre de Lavoisier d'après ses écrits, par RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE et MADELEINE CHABRIER. Paris, Éditions Albin Michel, 1959; 1 vol. 20,5 cm.

Frédéric Joliot-Curie izbrannye troudy. Frédéric i Irène Joliot-Curie Sovmestnye troudy. Préface de DMITRY SKOBELTZYNE. Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S., 1957; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Diagnostic de laboratoire en mycologie médicale, par GABRIEL SEGRETAIN, ÉDOUARD DROUHET, FRANÇOIS MARIAT, in *Techniques de base.* Saint-Mandé, Éditions de la Tourelle, 1958; 1 vol. 15,5 cm.

Institut d'élevage et de médecine vétérinaire des pays tropicaux. *Pâturages et aliments du bétail en régions tropicales et subtropicales*, par GEORGES CURASSON. Paris, Vigot, 1958; 1 vol. 26 cm.

Australian Antarctic Territory, Sheet 42 E, 43 E, 44 E, 45 E, Sheet 23 W, 40 W, 41 W, 42 W, 44 W, 45 W, 1 : 2 000 series, first edition; 10 planches, 45,5 33 cm.

Physique, par ANTOINE SAKRE. Baccalauréat libanais 1re partie, classe de 1re C et moderne. Nouveaux programmes. Beyrouth, 1957; 1 vol. 22 cm.

Cours de chimie, par ANTOINE SAKRE. Baccalauréat libanais, 1re partie, classe de première C et moderne. Beyrouth, 1957; feuilles multicopiées 33 cm.

Extraits de *Proceedings of the Society for experimental Biology and Medicine*, 1941, 46 : *Catheterization of the right auricle in man*, by ANDRÉ COURNAND, HILMERT A. RANGES. 1944, 55 : *Recording of Right Heart Pressures in Man*, by ANDRÉ COURNAND, H. D. LAUSON, R. A. BLOOMFIELD, E. S. BREED, E. DE F. BALDWIN. 1945, 60 : *Double Lumen Catheter for Intravenous and Intracardiac Blood Sampling and Pressure Recording*, by ANDRÉ COURNAND, R. A. BLOOMFIELD, H. D. LAUSON; 3 tirages à part 25,5 cm.

Extraits de *Surgery*, St-Louis, vol. 22, nº 3, 1947 : *Changes in plasma volume and mean arterial pressure after the intravenous injection of concentrated human serum albumin in thirty-eight patients with oligemia and hypotension*, by ALICE LOWELL, ANDRÉ COURNAND, DICKINSON W. RICHARDS jr. Vol. 35, nº 3, 1954 : *Comparative studies, in normotensive man, of the effectiveness, retention, and elimination of various plasma expanders*, by RICHARD A. BADER, MORTIMER E. BADER, SOON WON KIM, ANDRÉ COURNAND; 2 tirages à part 25 cm.

Extraits du *Transactions of the Association of american Physicians*, vol. LX, 1947 : *Relation between electrical and mechanical events of the cardiac cycle in normal and abnormal clinical states*, by DICKINSON W. RICHARDS jr, ANDRÉ COURNAND, HURLEY L. MOTLEY, DAVID T. DRESDALE, IRENÉ FERRER. Vol. LXVII, 1954 : *The oxygen cost of breathing*, by ANDRÉ COURNAND, DICKINSON W. RICHARDS jr, RICHARD A. BADER, MORTIMER E. BADER, ALFRED P. FISHMAN. Vol. LXIX, 1956 : *Preliminary observations on the effects in man of continuous perfusion with acetylcholine of one branch of the pulmonary artery upon the Homolateral pulmonary blood flow*, by ANDRÉ COURNAND, H. W. FRITTS jr, P. HARRIS, A. HIMMELSTEIN. New York, 3 tirages à part 23 cm.

Extraits de *Journal of applied physiology*. Vol. 4, nº 2, 1951 : *Analysis of factors affecting partial pressures of oxygen and carbon dioxide in gas and blood of lungs. Theory and Methods*, by R. L. RILEY, ANDRÉ COURNAND. New York, University Post graduate medical School; 2 tirages à part 25 cm.

Recent observations on the dynamics of the pulmonary circulation, by ANDRÉ COURNAND, in *Bulletin of the New York Academy of medicine*, 1947, second series, vol. 23, nº 1; 1 fasc. 25,5 cm.

Extraits de *The american journal of physiology*, vol. 150, nº 2, 1947 : *Recording of blood pressure from the left auricle and the pulmonary veins in human subjects with interauricular septal defect*, by ANDRÉ COURNAND, H. L. MOTLEY, A. HIMMELSTEIN, D. DRESDALE, J. BALDWIN. Vol. 152, nº 1, 1948 : *Physiological studies of the effects of intermittent positive pressure breathing on cardiac output in man*, by ANDRÉ COURNAND, HURLEY L. MOTLEY, LARS WERKO, DICKINSON W. RICHARDS jr. Vol. 11, nº 3, 1957 : *Validation of a method for measuring the output of the right ventricle in man by inscription of Dye-Dilution curves from the pulmonary artery*, by H. W. FRITTS jr, P. HARRIS, C. A. CHIDSEY III, R. H. CLAUSS, ANDRÉ COURNAND. Vol. 12, nº 3, 1958 : *Estimation of Volume of a circulatory model by the Hamilton and the Bradley methods at Varying flow volume ratios*, by E. BRAUNWALD, A. P. FISHMAN, ANDRÉ COURNAND; 4 tirages à part 25 cm.

Some effects of quinidine sulfate on the heart and circulation in man, by IRENÉ FERRER, RÉJANE M. HARVEY, LARS WERKÖ, DAVID T. DRESDALE, ANDRÉ COURNAND, DICKINSON W. RICHARDS Jr, in *American Heart Journal*, St-Louis, vol. 36, nº 6, 1948; 1 fasc. 25 cm.

The relationship between electrical and mechanical events in the cardiac cycle of man, by B. COBLENTZ, R. M. HARVEY, M. I. FERRER, ANDRÉ COURNAND, D. W. RICHARD jr, in *British Heart Journal*, vol. 11, 1949. London, British medical Association; 1 fasc. 25 cm.

Pulmonary function following de cortication of the Lung, by DOUGLAS CARROLL, JOHN MC CLEMENT, AARON HIMMELSTEIN, ANDRÉ COURNAND, in *The American review of tuberculosis*, vol. 63, nº 3, 1951; 1 fasc. 25,5 cm.

Extraits de *Medicine*, vol. 27, nº 3, 1948 : *Pulmonary insufficiency. I. Physiological classification, clinical methods of analysis, standard values in normal subjects*, by ELEANOR DE F. BALDWIN, ANDRÉ COURNAND, DICKINSON W. RICHARDS Jr. Vol. 36, nº 2, 1957 : *The blood volume in Heart disease*, by PHILIP SAMET, HARRY W. FRITTS jr, ALFRED P. FISHMAN, ANDRÉ COURNAND; 2 tirages à part 25 cm.

Extraits de *Federation Proceedings*. Vol. 8, nº 1, 1949 : *Analysis of ventilation-perfusion relationships in the lungs*, by R. L. RILEY, ANDRÉ COURNAND. *Saturation tension and alveolar-arterial* pO_2 *gradient as expressions of venous admixture in the lungs*, by J. C. DOUGLAS, R.-L. RILEY, ANDRÉ COURNAND; 2 feuilles 19 cm.

Extraits de *The Journal of thoracic surgery*, St-Louis. Vol. 19, nº 1, 1950 : *Pulmonary circulation and alveolar ventilation-perfusion relationships after pneumonectomy*, by ANDRÉ COURNAND, R.-L. RILEY, A. HIMMELSTEIN, R. AUSTRIAN. Vol. 36, nº 3, 1958 : *Effect of severe unilateral hypoxia on the partition of pulmonary blood flow in man*, by A. HIMMELSTEIN, P. HARRIS, H. W. FRITTS, ANDRÉ COURNAND; 2 fasc. 25,5 cm.

Cardio-pulmonary function in chronic pulmonary disease, by ANDRÉ COURNAND, in *The Harwey Lectures*, series XLVI, 1950-1951. Springfield, Ill., Charles C. Thomas; 1 fasc. 20 cm.

Clinical and physio-pathologic considerations in certain types of pulmonary granu-

lomata and fibroses, by André Cournand, in *Transactions of american clinical and climatological Association*, vol. 63, 1951; 1 fasc. 23 cm.

L'insuffisance cardiaque chronique. Études physiopathologiques, par André Cournand, Jean Lequime, Paul Regniers. Paris, Masson, 1952; 1 vol. 25 cm.

Analysis of factors affecting concentrations of oxygen and carbon dioxide in gas and blood of Lungs : Results, by K. W. Donald, A. Renzetti, R. L. Riley, André Cournand, in *Journal of applied physiology*, vol. 4, nº 7, 1952; 1 fasc. 25 cm.

The syndrome of alveolar-capillary block. Clinical, Physiologic, Pathologic and Therapeutic considerations, by André Cournand, in *The royal college of physicians and surgeons of Canada*, octobre 1952; 1 fasc. 21 cm.

Extraits de *Annals of internal medicine*, vol. 37, nº 4, 1952 : *A discussion of the concept of cardiac failure in the light of recent physiologic studies in man*, by André Cournand. Vol. 38, nº 5, 1953 : *Editorial. Report of Committee on cardiac catheterization and angiocardiography*, by André Cournand, Richard J. Bing, Lewis Dexter, Charles Dotter, Louis N. Katz, James V. Warren, Earl Wood; 1 tirage à part 25,5 cm.

Heart, by Alfred P. Fishman, André Cournand, in *Annual Review of physiology*, vol. 15, 1953; 1 fasc. 22 cm.

Extraits de *Circulation*, vol. I, nº 6, 1950 : *Intermittent reversal of Flow in a case of patent Ductus arteriosus. A physiologic study with autopsy findings*, by Robert E. Johnson, Paul Wermer, Marvin Kuschner, André Cournand. Vol. VI, nº 5, 1952 : *Hemodynamic studies in Rheumatic Heart disease*, by Irené Ferrer, Réjane, M. Harvey, Richard T. Cathcart, André Cournand, Dickinson W. Richards jr, Vol. 1, nº 1, 1953 : *Hemodynamic studies in Tricuspid stenosis of Rheumatic Origin*, by Irené Ferrer, Réjane M. Harvey, Marvin Kuschner, Dickinson W. Richards jr, André Cournand. Vol. VII, nº 6, 1953 : *The treatment of chronic cor pulmonale*, by Réjane M. Harvey, Irené Ferrer, André Cournand. Vol. XI, nº 4, 1955 : *Mechanical and myocardial factors in Rheumatic Heart disease with mitral Stenosis*, by Réjane M. Harvey, Irené Ferrer, Philip Samet, Richard A. Bader, Mortimer E. Bader, André Cournand, Dickinson W.Richards jr. Vol. XII, nº 1, 1955 : *Circulatory effects of mitral commissoratomy with particular reference to selection of patients for surgery*, by Irené Ferrer, Réjane M. Harvey, Robert H. Wylie, Aaron Himmelstein, Adrian Lambert, Marvin Kuschner, André Cournand, Dickinson W. Richards. Vol. XII, nº 4, 1955 : *Cardiocirculatory performance in atrial Flutter*, by Réjane M. Harvey, Irené Ferrer, Dickinson W. Richards, André Cournand. Vol. IV, nº 1, 1956 : *Time relationship of dynamic events in the cardiac chambers, pulmonary artery and aorta in man*, by Eugene Braunwald, Alfred P. Fishman, André Cournand. Vol. XIV, nº 2, 1956 : *Cardiocirculatory Studies in Pulsus alternans of the systematic and Pulmonary circulations*, by Irené Ferrer, Réjane M. Harvey, André Cournand, Dickinson W. Richards; 9 fasc. 27,5 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 FÉVRIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Jean-Jacques Trillat**, élu Membre de la Section de Physique le 12 janvier 1959 en remplacement de M. *Frédéric Joliot*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques et M. **Jean Wyart**, élu Membre de la Section de Géologie le 19 janvier 1959, en remplacement de M. *Charles Mauguin*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le Président donne lecture des Notes publiées au *Journal Officiel de la République Française* annonçant que, par décrets des 16 et 21 février 1959, leurs élections ont été approuvées; il leur remet la médaille de Membre de l'Institut et les invite à prendre place parmi leurs Confrères.

M. **Gustave Ribaud** signale à l'Académie la présence de M. **Esmail Feylessoufi**, Professeur à l'Université de Téhéran et à l'École Nationale supérieure d'Électrotechnique, Électronique et Hydraulique de Toulouse, et M. **Maurice Fontaine** celle de M. **Radoslav Andjus**, Directeur de l'Institut de Physiologie de Belgrade. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure de l'hydrate de Van Bemmelen et sur l'existence d'une phase intermédiaire entre cet hydrate et le sesquioxyde de fer* $Fe_2O_3\gamma$. Note (*) de Mlle **Jeanine Thery**, MM. **Robert Collongues** et **Georges Chaudron**.

L'hydrate de Van Bemmelen est obtenu par hydrolyse du ferrite de sodium $FeNaO_2$ rhomboédrique. Des recherches récentes sur les ferrites de sodium ont permis de reprendre complètement l'étude de cette question. La composition de l'hydrate de Van Bemmelen a été déterminée. Sa maille cristalline se déduit par déformation d'une maille spinelle. On observe l'évolution de cette structure vers celle de $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé.

Dans une publication précédente, nous avons décrit le mode de préparation et les propriétés des ferrites de sodium : Fe_2O_3, Na_2O sous ses deux formes α-rhomboédrique et β-orthorhombique et 3 Fe_2O_3, 2 Na_2O [1].

Ces ferrites sont susceptibles de s'hydrolyser en donnant naissance à des produits différents. Nous nous proposons dans cette Note d'étudier la structure et les propriétés du produit d'hydrolyse du ferrite de sodium Fe_2O_3, Na_2O rhomboédrique (ou $FeNaO_2$ α). Ce produit d'hydrolyse est connu sous le nom d'hydrate de Van Bemmelen [2].

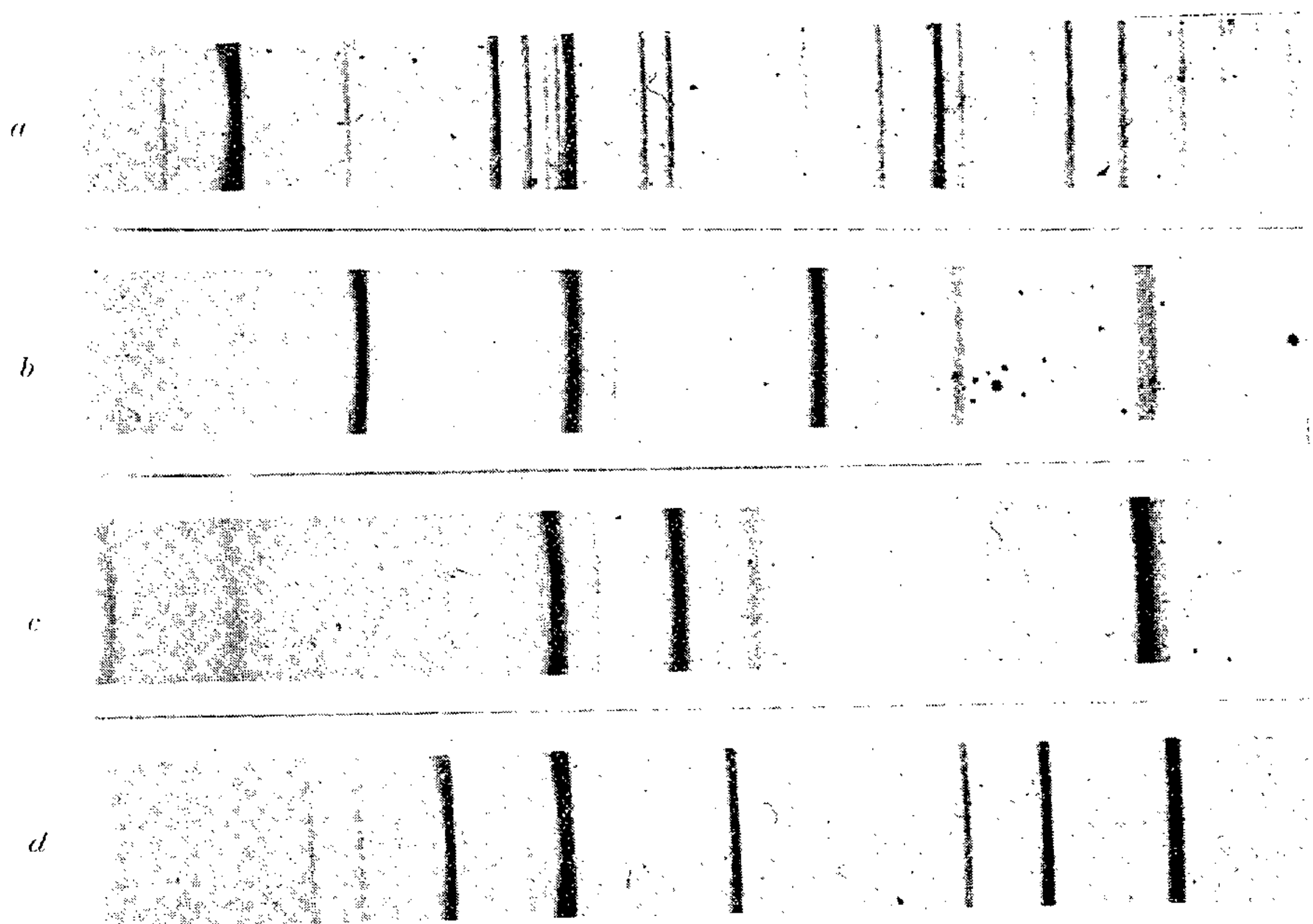


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique λ_{K_α} Co) de la goethite (*a*), de la lépidocrocite (*b*), de l'hydrate de Van Bemmelen (*c*) et du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ (*d*).

L'hydrolyse à la température ordinaire est extrêmement rapide. En moins de 5 mn, on observe la destruction totale du ferrite initial. Le produit d'hydrolyse obtenu est bien cristallisé. Le diagramme de Debye-Scherrer est totalement différent des diagrammes de la goethite et de la lépidocrocite [3], [4]. Il présente au contraire certaines analogies avec le diagramme du sesquioxyde de fer Fe_2O_3 γ (*fig.* 1).

Le produit obtenu après une hydrolyse de 5 mn est paramagnétique. Il évolue rapidement au cours de l'hydrolyse et il devient ferromagnétique (*fig.* 2).

Il se décompose par chauffage en perdant de l'eau [5] et donne alors naissance au sesquioxyde Fe_2O_3 γ, dont la formation est révélée par une anomalie à 140° sur la courbe d'analyse thermomagnétique (*fig.* 2).

Le sesquioxyde ainsi obtenu possède un point de Curie à une tempé-

rature très basse, 440°, et est doué d'une très grande stabilité. Il peut être chauffé sans décomposition jusqu'à 700°. Cette propriété remarquable doit être attribuée à la présence de ferrite de sodium en solution solide dans le sesquioxyde ([8]). Au-dessus de 700°, cette solution solide se décompose en donnant naissance au sesquioxyde rhomboédrique et au ferrite

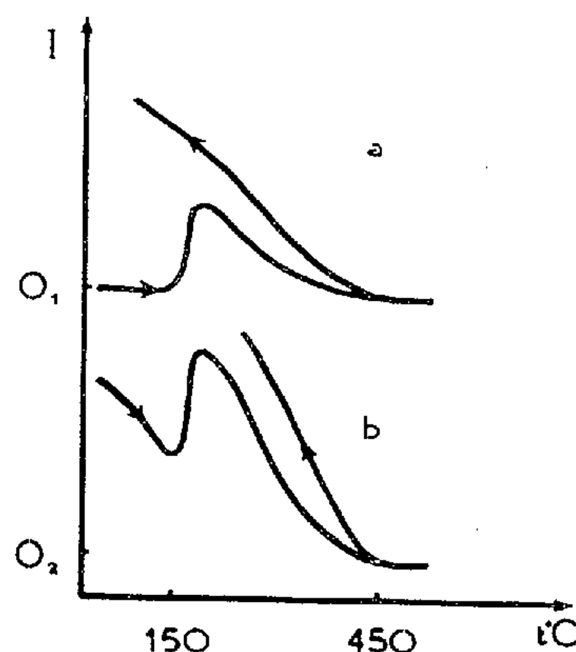
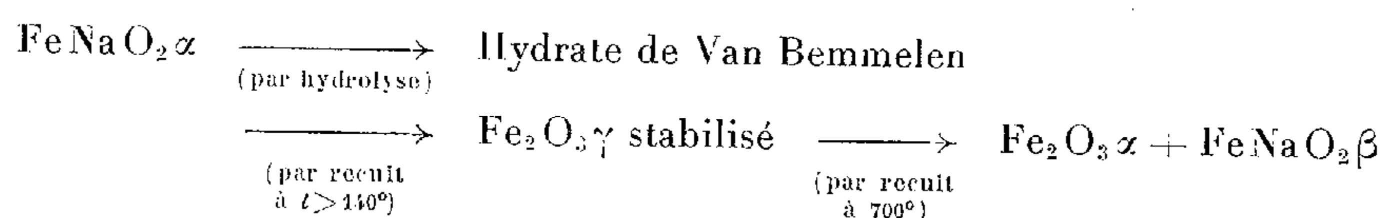


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermomagnétique du produit d'hydrolyse du ferrite de sodium (hydrate de Van Bemmelen) : *a.* produit initialement paramagnétique obtenu aprés une hydrolyse de 5 mn ; *b.* produit initialement ferromagnétique obtenu après une hydrolyse d'une durée d'un mois.

$FeNaO_2$ β. A plus haute température, à 800° par exemple, le ferrite 3 Fe_2O_3, 2 Na_2O apparaît. On peut résumer ainsi ces différentes réactions.

TABLEAU I.



Nous avons déterminé la quantité de sodium contenue dans l'hydrate de Van Bemmelen par dosage aux rayons X en mettant à profit cette décomposition à 700° du sesquioxyde $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé. Nous avons préparé une série de mélanges étalons $Fe_2O_3\ \alpha + FeNaO_2\ \beta$ et nous avons comparé leurs diagrammes de Debye-Scherrer au diagramme du produit obtenu par chauffage à 700° de l'hydrate de Van Bemmelen.

Nos résultats (tableau II) montrent que la teneur en sodium du produit d'hydrolyse est très élevée, notamment dans les produits obtenus par une hydrolyse de courte durée.

TABLEAU II.

Durée de l'hydrolyse.	$\frac{Na_2O}{Fe_2O_3}$.	$x = \frac{H_2O}{Fe_2O_3}$.	Formule approchée du produit obtenu.
5 mn	0,36	$1,1 < x < 1,5$	$4Fe_2O_3$, 1,4Na_2O, 4 à 6H_2O
1 mois..............	0,25	$1 < x < 1,3$	$4Fe_2O_3$, Na_2O, 4 à 5H_2O

La détermination de la teneur en eau de l'hydrate de Van Bemmelen a été effectuée par mesure de la perte de poids du produit chauffé jusqu'à 700°. Ces résultats sont imprécis, car il est impossible d'obtenir correctement le poids initial du produit d'hydrolyse qui évolue dès la température ordinaire.

Nous avons enfin déterminé la structure de l'hydrate de Van Bemmelen et étudié l'évolution de la maille cristalline au cours des traitements thermiques. Nous avons pu interpréter toutes les interférences du diagramme en admettant l'existence d'une maille orthorhombique dont les paramètres a, b, c sont indiqués dans le tableau III. Nous pensons que cette structure dérive simplement de celle du sesquioxyde Fe_2O_3 γ. Il convient en effet de remarquer que la structure de l'hydrate de Van Bemmelen peut également être interprétée en prenant comme maille élémentaire un prisme droit à base losange dont les longueurs des arêtes a' et c' seraient voisines respectivement de 8,2 et 8,7 kx et l'angle α voisin de 85° (tableau III). La maille de l'hydrate de Van Bemmelen se déduit donc de la maille du sesquioxyde Fe_2O_3 γ par une dilatation le long de l'axe c et une variation de l'angle des faces (100) et (010).

Lorsque le produit évolue au cours de l'hydrolyse, la maille se rapproche d'une maille cubique, la longueur de l'arête a' reste sensiblement constante, celle de l'arête c' diminue et l'angle α se rapproche de 90°.

Tableau III.

Durée de l'hydrolyse.	Maille élémentaire: orthorhombique.	Maille élémentaire: prisme droit à base losange.	Traitement thermique: à 100°.	Traitement thermique: à 120°.
5 mn	$a = 5,52$ kx	$a' = 8,21$ kx	$a' = 8,21$	$a' = 8,21$
	$b = 6,09$	$c' = 8,85$	$c' = 8,79$	$c' = 8,70$
	$c = 8,85$	$\alpha = 84°22'$	$\alpha = 84°56'$	$\alpha = 86°26'$
1 mois	$a = 5,60$ kx	$a' = 8,21$ kx	$a' = 8,21$	$a' = 8,21$
	$b = 5,99$	$c' = 8,61$	$c' = 8,54$	$c' = 8,51$
	$c = 8,61$	$\alpha = 86°08'$	$\alpha = 87°08'$	$\alpha = 87°48'$

On observe la même évolution de la structure au cours du chauffage du produit d'hydrolyse à 100 et 120°. La maille cristalline est d'autant plus proche d'une maille cubique que la température du traitement thermique est plus élevée (tableau III).

Le produit obtenu par des chauffages à des températures supérieures à 200° est cubique. Les équidistances du diagramme peuvent être interprétées comme celles d'un réseau spinelle, mais on observe certaines anomalies d'intensité. La raie (220), par exemple, dont l'intensité ne dépend que des facteurs de structure des atomes en positions tétraédriques, est extrêmement faible. Nous pensons que ces anomalies doivent être attribuées

à une occupation incomplète des sites tétraédriques dans la structure. Il convient de remarquer que dans le ferrite $FeNaO_2$ α les atomes de fer et de sodium occupent exclusivement des positions octaédriques.

Au cours du chauffage à plus haute température la structure évolue vers la structure spinelle vraie du sesquioxyde Fe_2O_3 γ stabilisé. Nous étudierons dans une publication ultérieure la position de cette phase remarquable dans le diagramme d'équilibre Fe_2O_3—Na_2O.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. THERY et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2003.

(2) VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.*, **18**, 1890, p. 126.

(3) S. GOLDSZTAUB, *Thèse*, Paris, 1934.

(4) R. COLLONGUES, I. BEHAR et J. THERY, 16e *Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, Section de Chimie minérale, p. 85.

(5) G. CHAUDRON et A. GIRARD, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 97.

(6) A. MICHEL et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1191.

SÉISMOLOGIE. — *Enregistrements séismiques de grandes explosions dans les Alpes occidentales en septembre* 1958. Note de M. **PIERRE TARDI.**

Une première série d'expériences avait été organisée en 1956 par le Comité National français de Géodésie et Géophysique (Section de Séismologie) sous les auspices de la Commission Européenne de Séismologie (Sous-Commission des Explosions alpines) (1). Ces expériences avaient comporté des tirs de charges de 1 à 10 t d'explosifs et avaient intéressé la zone plissée du Briançonnais.

Le programme de 1958 intéressait la zone cristalline des Alpes. Les tirs ont été exécutés (du 4 au 20 septembre) dans le massif granitique du Mercantour à 50 km au Nord de Nice, à partir du lac Nègre situé à 2 300 m d'altitude. La profondeur de ce lac (30 m) était suffisante pour permettre l'utilisation de charges concentrées posées sur le fond. Le nombre de tirs exécutés a été de *six*, les charges étant respectivement de 1, 5, 5, 10, 10 et 25 t.

L'organisation matérielle de ces expériences, compte tenu du poids des charges et du relief très accidenté, a rencontré des difficultés considérables, dont les moindres n'ont pas été la création de pistes (accessibles aux véhicules automobiles) et le cantonnement des hommes. Ces difficultés ont été surmontées en particulier grâce à l'appui de l'Électricité de France et des autorités locales (département, commune, Services des Ponts et Chaussées et des Eaux et Forêts, etc.).

D'importantes subventions ont été allouées au Comité National par le Centre National de la Recherche Scientifique (en particulier pour l'équi-

pement) et par le Comité d'Action scientifique de Défense Nationale, qui a pris à sa charge une part importante des dépenses et est intervenu directement auprès des diverses autorités militaires intéressées. En particulier un détachement de soldats du Génie, sous les ordres de M. le Capitaine Peretti, était chargé de la manipulation et de la mise en place des explosifs ainsi que de l'exécution des tirs.

Un nombre important de grands Services, publics ou privés, outre ceux indiqués plus haut, avaient prêté leur concours pour l'organisation des expériences : Bureau International de l'Heure, Direction des Services radioélectriques des P. T. T., Service des Transmissions de l'Armée, Société « La Technique électronique » (2), Institut Géographique National, Service Central Hydrographique de la Marine, Institut électrotechnique national de Turin, etc.

L'ensemble de l'organisation était placé sous la direction effective de Mme Yvonne Labrouste, Président de la Section de Séismologie du Comité National.

Équipes d'observation. — Le nombre total des équipes d'observations s'est élevé à 34, tant françaises qu'étrangères : 3 d'entre elles enregistraient en réflexion et 31 en réfraction. Pour la plupart de ces équipes les frais d'installation et de participation étaient supportées par l'organisme dont elles dépendaient.

Parmi les trois équipes de *réflexion*, deux d'entre elles opéraient en collaboration et étaient installées sur la piste d'accès du lac. Elles étaient fournies par la Compagnie Générale de Géophysique et par l'Institut Français du Pétrole. La troisième était organisée par l'Observatoire Géophysique de Trieste et opérait sur le versant italien du massif du Mercantour.

Les 31 équipes de *réfraction* se répartissaient comme suit :

1° dix équipes allemandes dépendant de sept organismes différents (3);

2° une équipe anglaise (4);

3° quatre équipes italiennes (5);

4° une équipe suisse (6);

5° dix équipes de l'Institut de Physique du Globe de Paris (7);

6° quatre équipes de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg;

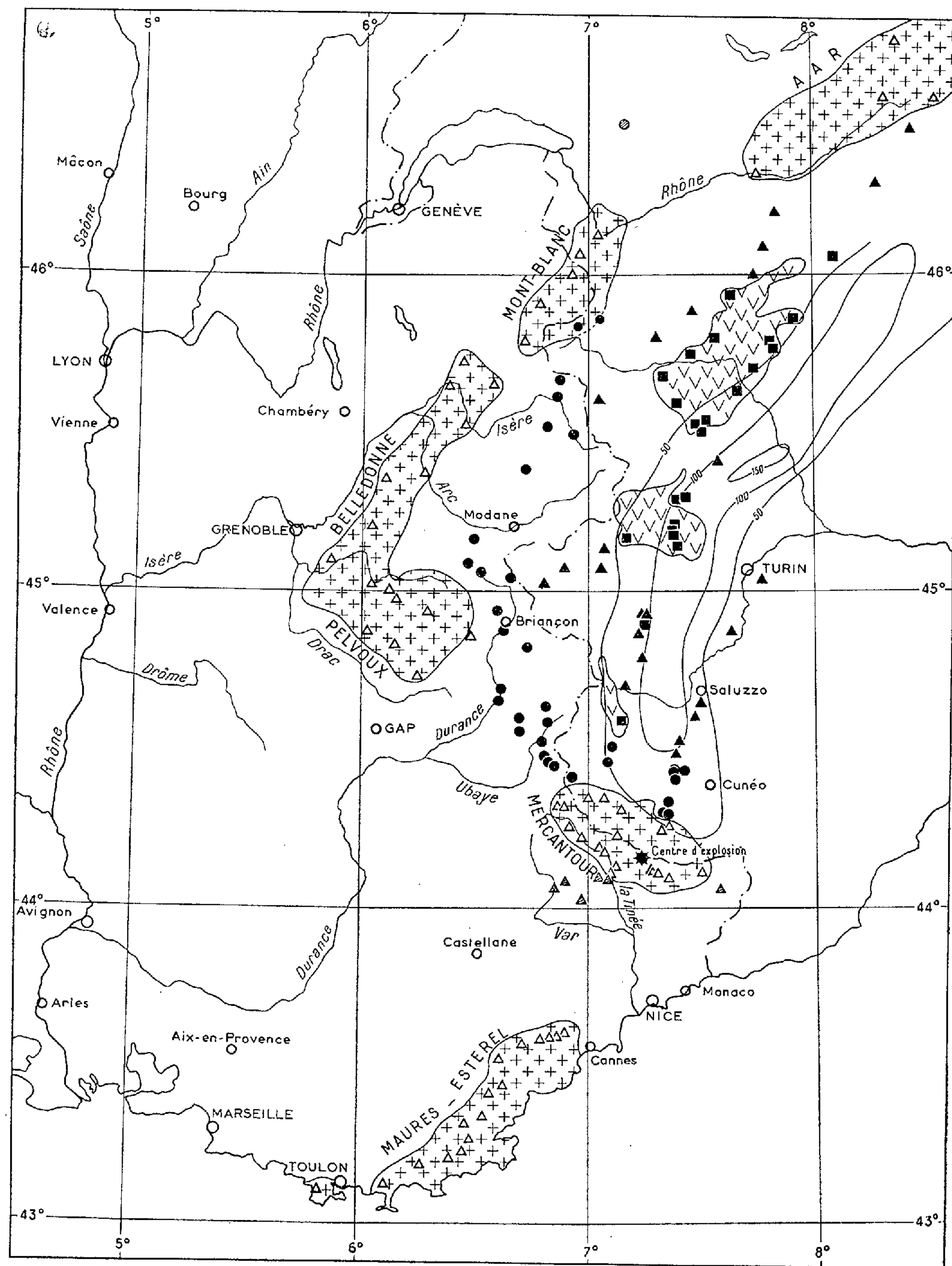
7° une équipe du Service Central Hydrographique de la Marine.

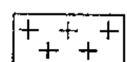
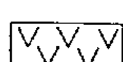
En outre les stations séismologiques de Monaco et d'Oropa ont enregistré les explosions en liaison étroite avec l'ensemble des stations temporaires.

Profils. — Les équipes de réfraction se sont réparties le long de quatre profils (*voir* carte jointe).

1° un profil de référence extérieur au massif alpin et traversant les massifs cristallins de l'Estérel et des Maures;

2° un profil suivant la zone externe des Alpes et s'appuyant sur les



 *Massifs cristallins externes*  *Roches basiques*

△ *Stations du profil de référence MAURES-ESTEREL et des massifs cristallins externes*

▲ *Stations sur du permien*

● *Stations de la zone interne plissée*

▲ *Stations de la zone interne des massifs cristallins et schistes lustrés*

■ *Stations de la zone d'anomalie positive de la gravité sur des roches basiques*

massifs cristallins du Mercantour, du Pelvoux, de Belledonne, du mont Blanc et de l'Aar;

3° un profil suivant la zone plissée et constituant dans sa partie comprise entre le lac Nègre et le Camp des Rochilles, sur 125 km, un profil inverse de celui de 1956 (au-delà des Rochilles, le profil a été prolongé vers le Nord-Est, jusqu'au lac Majeur);

4° enfin, un profil Nord longeant, en Italie, la zone d'anomalies positives de la gravité.

Il est à noter que la plupart des séismographes de réfraction, munis d'amplificateurs électromagnétiques ou électroniques, avaient des amplifications maxima comprises entre 2.10^5 et 5.10^6.

Résultats obtenus. — Les conditions expérimentales ont été dans l'ensemble bien meilleures que celles qu'on avait pu réaliser en 1956 et toute l'entreprise s'est déroulée à la satisfaction générale.

Les profils de réfraction ont pu être prolongés jusqu'à plus de 300 km de la zone des tirs. Des enregistrements ont été obtenus en 149 stations sur ces profils (77 en France, 72 en Italie et en Suisse).

Les résultats, qui sont en cours de dépouillement, seront mis au net au cours d'une réunion internationale convoquée à Paris (Château de Gif-sur-Yvette) du 1er au 3 avril. Ils feront l'objet d'une publication commune, qui rassemblera les résultats obtenus en 1958 avec ceux obtenus en 1956. Il en sera rendu compte à l'Académie en temps opportun.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1089.

(2) Plus spécialement pour les enregistrements destinés à déterminer l'instant précis de chaque explosion.

(3) Amt fur Bodenforschung, Hanovre (trois équipes); Institut de Géophysique de la Bergakademie Clausthal; Université de Hambourg; Université de Munich (deux équipes); École Supérieure Technique d'Aix-la-Chapelle; Service Séismologique de Bade-Wurtemberg, Stuttgart; Société de prospection « Prakla » de Hanovre.

(4) British Petroleum.

(5) Institut de Géophysique appliquée de Milan; Observatoire Géophysique de Trieste (deux équipes); Société italienne des Pétroles, AGIP Mineraria, Milan.

(6) Société des Recherches Géophysiques de Zurich.

(7) Avec le concours de divers organismes : Centre d'études géophysiques; Laboratoire de Bellevue du C. N. R. S.; Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières; Centre Scientifique et Technique du Bâtiment; Compagnie française des Pétroles; Compagnie française de prospection sismique.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Caprifoliacées. Développement de l'embryon chez le* Sambucus nigra *L.* Note (*) de M. **René Souèges**.

Chez le *Sambucus nigra*, comme chez le *Symphoricarpos occidentalis*, se constitue une tétrade en B_1 ou B_2 ou C_2. Celle-ci représente le cas général; elle permet les plus étroits rapprochements avec les Polémoniacées et les Solanacées; elle sépare, par contre, le *Sambucus* de l'*Adoxa*, qui, par ses tétrades en B_1 et B_2 reste néanmoins apparentée aux autres Caprifoliacées.

Torsten Lagerberg [1], après avoir comparé les diverses données résultant de l'étude du *Sambucus racemosa* L. et de l'*Adoxa Moschatellina* L., relève, entre ces deux plantes, 16 termes de rapprochement, parmi lesquels on peut citer ceux qui se rapportent : 1° à la formation du gynécée; 2° à la disposition de l'ovule; 3° à la présence d'un seul tégument; 4° à la construction du nucelle; 5° au développement du sac embryonnaire; 6° au comportement du tube pollinique; 7° à la différenciation d'une assise digestive (tapis) aux dépens de la couche cellulaire interne du tégument.

A la suite de ses comparaisons, Lagerberg émet l'opinion que, si K. Fritsch, en 1891, avait repoussé toute idée d'étroite parenté de l'*Adoxa* avec tout autre genre du règne végétal, il y avait cependant, entre le *Sambucus* et l'*Adoxa*, malgré quelques divergences, des analogies évidentes, qu'il n'y avait pas lieu, par conséquent, de faire de l'*Adoxa* une famille particulière et qu'on pouvait considérer cette plante comme une bonne Caprifoliacée devant être placée, sans hésitation, avec les *Sambucus*, dans la sous-famille des Sambucées.

Les lois de l'embryogénie n'ont pu, jusqu'à ce jour, être prises en considération dans la discussion; sans doute permettront-elles de mieux fixer nos idées sur les affinités des plantes dont il s'agit.

Des précisions ont été apportées dernièrement [2] sur le développement de l'embryon de l'*Adoxa Moschatellina*; il a été démontré que les formes embryonnaires de cette espèce dérivaient les unes d'une tétrade en B_1, les autres d'une tétrade en B_2, et se rattachaient au type fondamental du *Geum urbanum* L. Chez le *Lonicera biflora* Desf. [3], on a rencontré seulement une tétrade en B_1, avec des proembryons se rapportant au même archétype mais construits de la manière la plus irrégulière. Chez le *Symphoricarpos occidentalis* Hook. [4], la tétrade est parfois également en B^1, mais le plus généralement en C_2, celle-ci permettant de rattacher les formes qui en dérivent au type embryonomique du *Polemonium cæruleum* L. [5]. Enfin, chez le *Leycesteria formosa* Wall. [6], comme chez le *Symphoricarpos*, la tétrade est encore dans quelques cas en B_1, mais le plus souvent en C_2, celle-ci entraînant les mêmes rapports.

On reconnaîtra que les résultats qu'apportent ces rigoureuses observations offrent quelque confusion, qu'accentuent, en outre, les fréquentes irrégularités dans l'édification des formes et leurs variations chez les individus; de là, des interprétations fort divergentes et, en outre, des incertitudes flagrantes, qu'on ne pourra dissiper qu'en examinant un très grand nombre d'espèces.

Pour répondre aux rapports de l'*Adoxa* et des *Sambucus*, j'ai choisi pour exemple le *Sambucus nigra* L., très voisin du Sureau rouge, qui a été pris par Lagerberg comme base de ses comparaisons.

Ces figures 1 à 5 permettent de voir comment prend naissance la tétrade en C_2 d'où dérivent la quasi totalité des formes embryonnaires rencontrées. En 6, se trouve représentée une fausse tétrade linéaire qui résulte de la division très précoce de l'élément *ci* de la triade figurée en 3, les deux blastomères *ca* et *m* de cette triade étant encore indivis.

Un proembryon octocellulaire normal (*fig.* 12) prend naissance par bipartitions des quatre éléments de la tétrade; les deux éléments, *cd* d'abord (*fig.* 7), puis *m* (*fig.* 10) se segmentent longitudinalement, tandis que, peu après, *cc* prend une cloison verticale plus ou moins inclinée et *ci*, une paroi transversale faisant apparaître les deux blastomères *n* et *n'*.

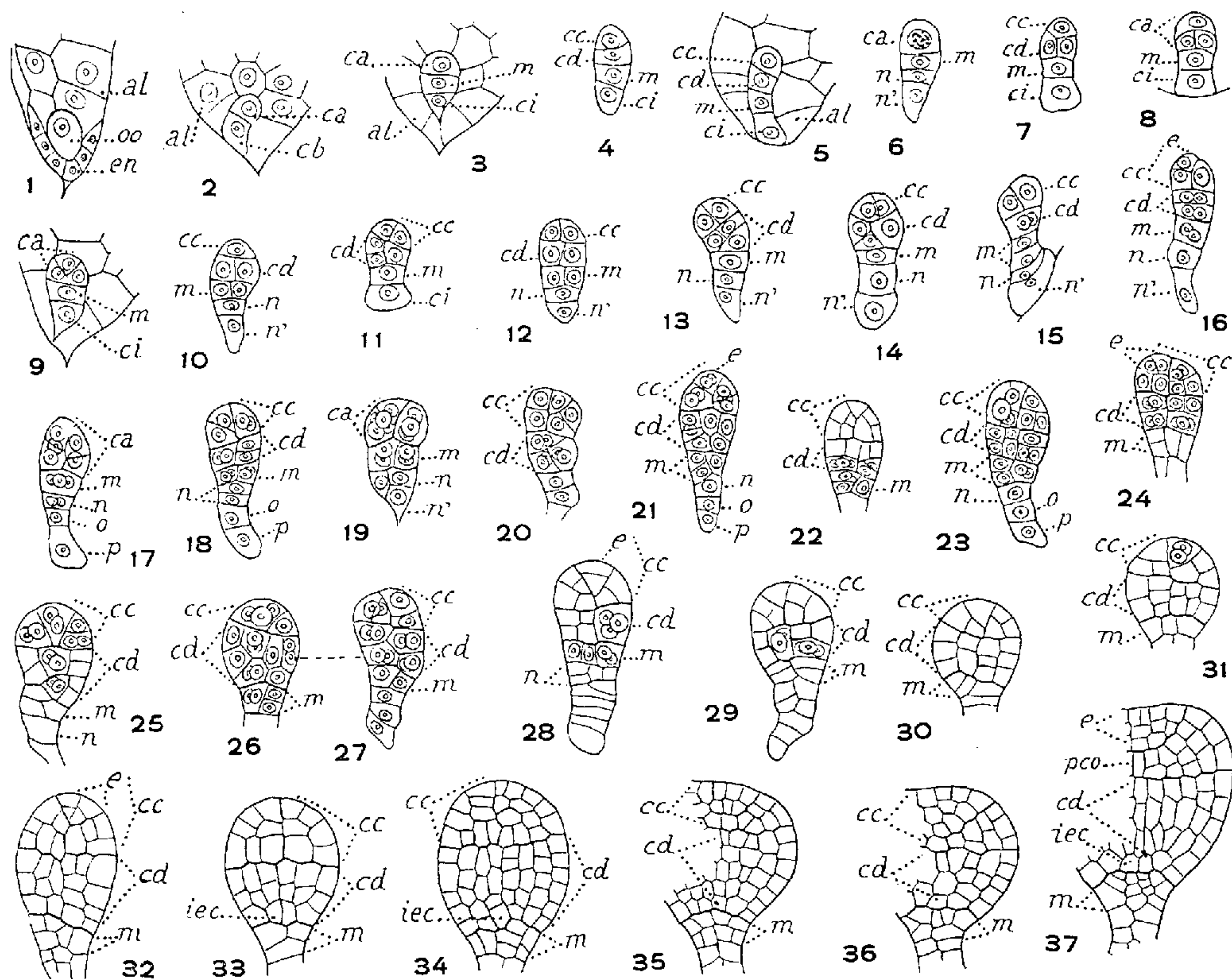


Fig. 1 à 37. — *Sambucus nigra* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *oo*, oospore; *al*, albumen; *en*, épiderme nucellaire; *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule terminale de la tétrade linéaire ou partie cotylée *sensu lato*; *cd*, cellule subterminale de la tétrade ou partie hypocotylée; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade ou portion centrale de la coiffe; *ci*, cellule inférieure de la tétrade ou suspenseur *sensu stricto*; *e*, épiphyse; *pco*, partie cotylée *sensu stricto*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*; *iec*, cellules initiales de l'écorce au sommet radiculaire. En 26 et 27, deux coupes voisines d'un même proembryon. ($G \times 150$.)

Un proembryon hexadécacellulaire (*fig.* 18), se constitue, à la quatrième génération, par de nouvelles bipartitions. Les divisions se produisent d'abord au niveau de l'étage *cd* (*fig.* 11, 13, 14); les deux éléments qui le composent peuvent parfois engendrer deux dyades cellulaires superposées (*fig.* 16) par segmentations transversales, mais, le plus souvent, l'un des deux se divise transversalement (*fig.* 11, 14 à gauche, 18 à droite) ou obliquement (*fig.* 13), tandis que l'autre prend une cloison verticale (*fig.* 18 à gauche).

Au niveau de *cc*, les cloisons sont l'une transversale (*fig.* 1), l'autre longitudinale et

séparent quatre éléments qui se disposent en tétraèdre, celui du sommet s'individualisant comme cellule épiphysaire (*e*). Pendant ce temps, en *m*, les deux cellules juxtaposées peuvent, par cloisons verticales méridiennes, donner quatre cellules circumaxiales (*fig.* 17, 18, 19), mais, en général, comme le démontrent les figures 21, 22, 23, 26, l'une des cellules d'abord juxtaposées se segmente transversalement et l'autre longitudinalement. Enfin, *n* et *n'*, en 18, se sont divisées transversalement; le plus souvent *n* se segmente tout d'abord longitudinalement (*fig.* 17, 19).

La marche de la segmentation dans les divers étages du proembryon hexadécacellulaire est assez variable et ne peut être décrite avec précision. Dans les figures 21, 24, 28, 32, on voit nettement comment se comporte la cellule épiphysaire; mais les éléments qu'elle produit ne restent pas en général bien distincts des cellules voisines; celles-ci subissent des segmentations d'abord indifféremment tangentielles ou anticlines à direction tantôt transversale tantôt verticale, et donnent finalement naissance à la partie cotylée *sensu stricto*.

Pour ce qui est de l'étage *cd*, les proembryons des figures 22, 23 et 24 se rattachent à celui de la figure 16; ceux qui sont représentés en 20, 21, 25, 26 et 27, 29, procèdent de formes qui ont subi, aux étapes immédiatement précédentes, des divisions verticales ou obliques dans les deux blastomères juxtaposés du proembryon octocellulaire. Deux assises cellulaires régulièrement disposées (*fig.* 30, 31), puis trois (*fig.* 32, 33) apparaissent plus tard au niveau de *cd*; elles donnent naissance à la partie hypocotylée; les cellules centrales de la couche inférieure peuvent, dès ce stade, se différencier en initiales de l'écorce radiculaire.

Au niveau de *m*, les quatre éléments qu'on y observe (*fig.* 18), produisent, plus ou moins tôt, par divisions transversales ou obliques (*fig.* 21 à 24, puis 29, 30, 32, 34 à 36) deux assises qui représentent les deux premières couches du primordium de la coiffe, la couche supérieure selon toute apparence remplissant les fonctions d'assise calyptrogène (*fig.* 37).

Enfin, les blastomères *n* et *n'* se comportent diversement quant au nombre et à la direction de leurs segmentations; ils engendrent un suspenseur *sensu stricto* plus ou moins allongé, plus ou moins élargi (*fig.* 25, 28, 29).

Quelques formes aberrantes ont été rencontrées dont le mode de construction ne peut être interprété qu'en partant d'une tétrade en B_2. Ainsi, en 9, les trois éléments supérieurs procèdent, d'une manière évidente, de deux cellules séparées par une paroi oblique dans *ca*. En 8, ce sont ces mêmes trois éléments qu'on observerait au sommet sur un plan vertical perpendiculaire à celui de la figure 9. En 17 et 19, la première cloison formée dans la cellule apicale semble avoir été tout d'abord plus ou moins inclinée sur la verticale et aurait été suivie de parois transversales amenant la séparation des deux étages générateurs de la partie cotylée *s. lato* et de la partie hypocotylée.

Les particularités suivantes se dégagent de l'étude embryogénique du *Sambucus nigra* : 1° la tétrade proembryonnaire appartient, exceptionnellement, à la catégorie B_2, généralement à la catégorie C_2; 2° aux dépens de la cellule terminale, *cc*, de cette dernière tétrade se constituent quatre éléments disposés en tétraèdre, dont l'un, au sommet, se comporte comme une cellule épiphysaire; 3° aux dépens de la cellule subterminale, *cd*, les processus de division, dans leurs variations, rappellent ceux qui ont été décrits chez certains *Solanum*; 4° la cellule intermédiaire, *m*, qui engendre la portion centrale de la coiffe, suit le plus souvent, dans la marche des segmentations, des règles qui, encore, ont été déjà observées chez certains *Solanum* et chez les *Datura*; 5° les initiales de l'écorce au sommet radi-

culaire tirent origine de la partie hypocotylée, leur différenciation se montrant néanmoins plus confuse et plus tardive que chez les Solanacées; 6° il apparaît des formes irrégulièrement construites qui offrent de frappantes analogies avec celles qu'on rencontre chez les *Datura* et qui doivent être rapportées pour la plupart à des différences de vitesse des segmentations dans les blastomères constitutifs des proembryons tétra-, octo- et hexadécacellulaires.

Ces quelques données permettent de déterminer avec précision les véritables rapports des *Sambucus* avec les groupements voisins, genres, familles ou alliances :

Chez les Caprifoliacées, c'est avec le *Symphoricarpos occidentalis* et le *Leycesteria formosa* que le *Sambucus nigra* présente le plus d'analogies : en général, même tétrade en C_2, avec parfois des formes se rapportant à une tétrade en B_1 ou B_2; mêmes processus de division, dans le blastomère *cc*.

Avec les Polémoniacées, c'est surtout sur ce dernier point que portent les analogies; sur d'autres, elles sont, en outre, assez bien caractérisées pour permettre de rapporter à l'archétype du *Polemonium cæruleum* L. ([6]) toutes les formes dérivées d'une tétrade en C_2. Le tableau récapitulatif des lois du développement est le même que celui de l'archétype, avec cette seule différence que *m* engendre la portion médiane de la coiffe (*co*) et *ci* le suspenseur. Chez le *Polemonium*, *m*, en règle générale, se partage en deux éléments superposés *d* et *f*; seul l'élément *d* engendre la portion centrale de la coiffe.

Avec les Solanacées, les termes de rapprochement sont particulièrement frappants si l'on considère les genres qui, dans cette famille, s'écartent des lois régulières établies au sujet des *Hyoscyamus*. Dans les *Datura*, par exemple, la tétrade s'est montrée dans quelques cas en A_2. En outre, le blastomère *cc* (ou *l*), au lieu de se partager par des cloisons verticales, peut se diviser transversalement comme le montrent les figures 67 et 85 ([7]), même obliquement, et donner naissance à quatre éléments qui se disposent en tétraèdre, de même que chez le *Sambucus*, comme on peut le voir dans les figures 69, 82, 84 et 86. Chez la Douce-amère, de semblables cloisons obliques conduisent à une disposition tétraédrique identique (*fig.* 208, 214); de même encore chez le *Solanum sisymbrifolium* Lam. (*fig.* 246, 247). Dans le blastomère *cd* (ou *l'*), au lieu de cloisons cruciales méridiennes, on peut observer, chez les *Datura*, des segmentations transversales (*fig.* 79, 82, 83, 84, 88) ou obliques (*fig.* 86, 97). Chez le *Solanum Dulcamara*, elles sont transversales dans les figures 198, 201, 203, 206, 207, 212 à 214), obliques dans la figure 211. Chez le *Solanum sisymbrifolium*, elles sont encore transversales en 235 à 237, 239, obliques en 246, 247 et 248. — Dans le blastomère *m*, on rencontre, chez les *Datura*, en 64 à 78, 94, 97,

98, 100, 102, 109, 110, les mêmes cloisonnements que chez le *Sambucus*. Chez le *Solanum nigrum* L., *m* offre des processus de segmentation et des destinées identiques (*fig.* 158, 159, 160, 161, 164 à 168) à ceux que présente le *Sambucus*; il en est de même chez le *Solanum Villosum* Mœnch (*fig.* 188, 190, 191). Il faut reconnaître que ces diverses analogies dans les variations sont certainement l'indice d'étroites parentés.

Avec les Rubiacées, on peut relever les mêmes rapprochements et les mêmes variations, non pas certes au sujet du *Richardsonia pilosa* H. B. et K. ([8]), type régulier qui a contribué à démontrer l'identité absolue des lois régulières du développement chez les Rubiacées et les Solanacées, mais tout spécialement au sujet du *Sherardia arvensis* L. dont les formes se sont montrées si profondément disparates. Ainsi, chez cette espèce, en *cc*, les parois de segmentation ne sont pas toujours verticales, mais transversales comme l'attestent les figures 10, 11, 14, 16, 20 ([9]), ou encore obliques avec disposition tétraédrique des quatre éléments qu'elles séparent, comme le démontreraient les figures 27, 29, 30, 32, 37, 38; en *cd*, les cloisons de même sont transversales ou obliques dans les proembryons des figures 10 à 16, 20 à 25 et suivantes rappelant les directions qu'elles offrent chez le *Sambucus* dans les figures 16, 20, 22, 25.

H. Baillon ([10]) a distingué, chez les Rubiacées, 15 séries, la XIIIe étant celle des Chèvrefeuilles, la XIVe celle des Sureaux, la XVe celle de l'*Adoxa*; il n'élève au rang de familles ni les Caprifoliacées, ni les Adoxacées. D'après Ph. Van Tieghem ([11]), les Caprifoliacées se relient directement aux Rubiacées.

Quant aux relations de l'*Adoxa* avec les *Sambucus*, il faut reconnaître que l'*Adoxa* se sépare nettement du *Sambucus nigra*, puisque aucune de ses formes embryonnaires n'a pu être rattachée à une tétrade en C_1, mais que, par sa tétrade en B_1, la Moscatelline peut néanmoins s'apparenter aux Caprifoliacées qui offrent cette même tétrade, soit en règle générale, comme le *Lonicera biflora* Desf., soit à titre plus ou moins exceptionnel.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) *Studien ü. d. Entwicklungsgeschichte u. system. Stellung der* Adoxa Moschatellina *L.*, Uppsala, 1909.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1376.

(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 480.

(4) R. Souèges, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1066.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1338; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 86, 1939, p. 289; *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., p. 89, Hermann, Paris, 1948.

(6) P. Crété, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1432.

(7) Les numéros de ces figures sont ceux des illustrations qui accompagnent mon Mémoire sur l'*Embryogénie des Solanacées* (*Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 352, 365, 560-585).

(8) R. Souèges, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 5.

([9]) Les numéros de ces figures sont ceux de mon travail sur le *Développement de l'embryon chez le* Sherardia arvensis *L.* (*Bull. Soc. bot. Fr.*, 72, 1925, p. 546-564).

([10]) *Histoire des plantes*, 7, 1880, p. 257.

([11]) *Traité de Botanique*, 2e édition, Paris, 1891, p. 1747.

AGRONOMIE. — *Remarques sur l'évolution des populations de plantes adventices.* Note de MM. **Robert Longchamp**, **Roger Faivre-Dupaigre** et **Roger Gautheret**.

L'emploi des herbicides sélectifs, l'extension ou l'introduction de certaines cultures et enfin l'usage des moissonneuses batteuses favorisent la pullulation des adventices, particulièrement de celles capables de résister aux désherbants. Ceci oblige à rénover les méthodes actuelles de désherbage.

Depuis une dizaine d'années on observe une modification très sensible de la nature et de la répartition des mauvaises herbes. Cette modification semble être la conséquence de l'emploi généralisé des désherbants sélectifs, de l'introduction ou de l'extension de certaines cultures et, enfin, de l'emploi de moissonneuses batteuses. Examinons ces trois types de facteurs :

1. *Emploi des désherbants sélectifs.* — Il y a un quart de siècle, alors que les traitements herbicides n'étaient encore pratiqués que discrètement, les plantes adventices avaient atteint un état d'équilibre car la concurrence réciproque des diverses espèces limitait l'extension de chacune d'elles. Cet équilibre fut rompu lorsque les agriculteurs commencèrent à utiliser systématiquement les herbicides sélectifs tels que les colorants nitrés ou les « hormones ».

Ces produits provoquèrent la destruction ou l'affaiblissement de certaines adventices et celles-ci furent progressivement remplacées par d'autres, qui étaient capables de résister aux désherbants utilisés. L'exemple le plus remarquable de ce type de déplacement d'équilibre fut observé sur le littoral breton. Dans cette région, les champs de céréales étaient infestés de Chrysanthèmes des moissons (*Chrysanthemum segetum* L.). L'emploi de certains colorants nitrés, le dinitrobutylphénol ou les dinitrocrésols, ont fait disparaître cette mauvaise herbe mais elle a été remplacée par la Folle-Avoine (*Avena fatua* L.) et l'Avoine à Chapelets (*Avena bulbosa* Willd.) qui, jusque-là, n'étaient pas parvenues à pulluler dans les terrains infestés de Chrysantèmes en raison de la concurrence exercée par cette adventice. L'envahissement des cultures par ces Graminées adventices ne tarda pas à poser un nouveau problème qui n'est pas encore convenablement résolu.

Un phénomène analogue s'est manifesté dans le Sud-Ouest par suite de l'emploi de la chloroaminotriazine (Simazine) pour le désherbage du Maïs.

Cette substance qui n'exerce aucune action sur le Maïs (sauf dans des conditions particulières encore mal connues) manifeste, par contre, une toxicité très forte à l'égard de la plupart des adventices associées à cette céréale.

Toutefois, quelques mauvaises herbes sont peu sensibles à ce nouveau désherbant.

C'est, par exemple, le cas des Liserons (*Convolvulus arvensis* L. et *C. sepium* L.), des Digitaires (particulièrement *Digitaria sanguinalis* Scop.) et surtout du Chiendent Pied-de-Poule (*Cynodon Dactylon* Pers.). Des traitements réalisés dans des terrains infestés de Panics (*Panicum Crus-Galli* L.) et de Sétaires (*Setaria viridis* P. B.) associés à de rares Liserons nous ont permis d'observer un rapide déplacement d'équilibre. A la dose de 3 kg à l'hectare la chloroaminotriazine détruisit totalement les Panics et les Sétaires, mais les Liserons se développèrent d'une manière exubérante et, moins de trois mois après le traitement, ils avaient envahi complètement les parcelles traitées. Dans d'autres terrains qui n'étaient infestés que de Panics et de Digitaires, les premiers seuls furent détruits et les Digitaires, quoique endommagées par la chloroaminotriazine, finirent par occuper toute la surface du sol.

Dans un troisième essai réalisé dans une parcelle où pullulaient des mauvaises herbes très diverses parmi lesquelles on remarquait quelques Chiendents Pied-de-Poule, la chloroaminotriazine détruisit toutes les adventices à l'exception de ces derniers qui se développèrent de telle façon qu'ils étaient plus abondants dans les parcelles traitées que dans les parcelles témoins. Dans tous les exemples que nous venons de citer le déplacement d'équilibre ne résultait pas de la stimulation d'une adventice donnée par la chloroaminotriazine mais de la suppression des espèces qui entraient en concurrence avec elle.

On a observé enfin des phénomènes analogues quoique moins rapides avec les « hormones », particulièrement les acides 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) et 2-méthyl 4-chlorophénoxyacétique (MCPA). Des adventices se sont mises à pulluler d'une manière accrue à la suite de l'utilisation de ces produits. Ce fut le cas, par exemple, du Gaillet Gratteron (*Galium Aparine* L.) et de l'Agrostide (*Agrostis Spica venti* L.) dans les Blés de la région parisienne; des Sétaires, Panics et Digitaires dans les Maïs du Sud-Ouest; des Panics dans les Riz de Camargue; des Chénopodes, Matricaires (*Matricaria inodora* L. et *M. Chamomilla* L.) et Renouées (*Polygonum Persicaria* L.) dans les champs de Céréales de l'Aisne. Toutes ces adventices étaient naturellement peu sensibles aux « hormones ».

2. *Extension ou introduction de certaines cultures.* — Certaines plantes cultivées favorisent le développement d'adventices particulières. Ainsi, la généralisation de la culture du Colza a amplifié notablement le déve-

loppement du Vulpin (*Alopecurus agrestis* L.) qui l'accompagne habituellement. De même, l'introduction récente du Maïs dans la région parisienne a favorisé le développement des Chénopodes. Enfin, la culture du Riz en Camargue a provoqué une profonde modification de la flore. Les énormes quantités d'eau douce apportées dans cette région ont progressivement dessalé les terres, provoquant ainsi la régression des plantes halophiles. Les grains de Riz ensemencés étaient mélangés à des graines des diverses adventices caractéristiques des rizières et celles-ci ont pullulé rapidement. La Camargue est maintenant envahie de Typhas, d'Alismas et surtout de Panics. Parmi ces derniers, on trouve même une espèce nouvelle pour la flore française et qui a été importée d'Italie : *Panicum Hostii* (Marsch. Bieb.). Signalons d'ailleurs que l'extension et l'introduction de certaines cultures (Riz, Maïs) ont entraîné des assolements déséquilibrés (cultures répétées d'une céréale donnée dans un même terrain) ayant favorisé directement la pullulation des adventices associées à ces cultures.

3. *Emploi de moissonneuses batteuses.* — Tant que les agriculteurs ont utilisé des moissonneuses lieuses pour la récolte des céréales, ils ont évité de réensemencer les plantes adventices dont les graines ne se disséminaient pas spontanément avant la récolte, car ces adventices étaient transportées en dehors des terres. Par contre, les moissonneuses batteuses dont l'emploi s'est généralisé rejettent les graines des adventices à l'endroit même de la récolte et favorisent, en outre, leur dispersion.

On a pu constater un exemple très net de cette dispersion dans un champ situé sur le plateau de Saclay. En 1956, ce champ avait été ensemencé en Blé et l'on avait remarqué par places quelques taches de Vulpin. Le Blé fut récolté à la moissonneuse batteuse et l'année suivante il fut ensemencé en Lin, les lignes étant perpendiculaires au sens de la récolte de l'année précédente. Or, on observa la présence de Vulpin disposé en bandes perpendiculaires aux rangs de Lin, ce qui démontrait le rôle de la moissonneuse batteuse dans la dispersion de l'adventice.

Conclusion. — L'évolution des méthodes employées en agriculture a favorisé l'extension des mauvaises herbes si bien que l'emploi des désherbants sélectifs est désormais une nécessité impérieuse.

Toutefois, l'efficacité de ces désherbants n'est pas durable car ils modifient les populations adventices en sélectionnant les espèces capables de résister à leur action.

Pour éviter ces phénomènes de sélection il est opportun d'employer alternativement plusieurs types d'herbicides, par exemple les colorants nitrés et les « hormones » qui ne s'attaquent pas à la même gamme d'adventices. Cette pratique ne peut d'ailleurs être considérée que comme un palliatif car, en fait, la plupart des herbicides sélectifs actuellement utilisés détruisent surtout les Dicotylédones, si bien que les cultures sont progres-

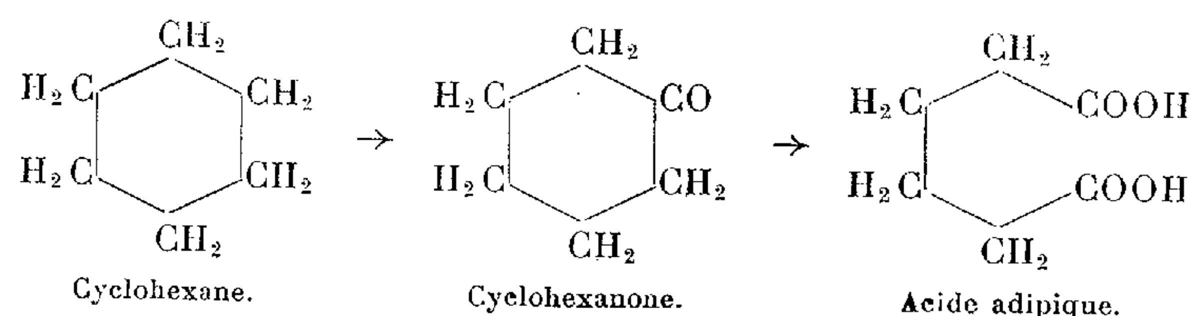
sivement envahies par des Graminées. On devra donc, dans l'avenir, rechercher des produits capables de détruire sélectivement les Graminées adventices et s'efforcer de revenir à des assolements défavorables à la propagation des mauvaises herbes.

TOXICOLOGIE. — *Étude du métabolisme du cyclohexane chez le Lapin.*

Note (*) de MM. **René Fabre, René Truhaut** et **Souheil Laham.**

Isolement et caractérisation dans l'urine de Lapin intoxiqué par le cyclohexane de deux métabolites : *a.* cyclohexanone, identifiée par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone (PF; comportement en chromatographie sur papier; spectre infrarouge); *b.* cyclohexanol, identifié par ses constantes physiques et celles de ses esters *p*-nitrobenzoïque et dinitro-3.5 benzoïque.

Deux d'entre nous ont montré, en collaboration avec M. Peron ([1]), que, chez le Lapin et le Rat, dans les conditions d'intoxication à long terme par voie respiratoire qui intéressent l'hygiène industrielle, le cyclohexane se révélait considérablement moins nocif que le benzène, spécialement vis-à-vis des organes hémopoïétiques. Connaissant le rôle des transformations métaboliques du benzène dans l'orientation de ses effets toxiques ([2]), nous avons pensé que cette différence de nocivité, dont la mise en évidence a conduit à proposer le cyclohexane comme solvant de remplacement du benzène ([3]), pouvait résulter, au moins en partie, de différences de métabolisme. Les résultats obtenus par Filippi ([4]) plaident dans ce sens; ils permettent de supposer la formation, à partir du cyclohexane, de cyclohexanone, elle-même partiellement oxydée en acide adipique.



Mais Bernhardt ([5]), dans ses expérimentations sur le Lapin et le Chien, n'a pu déceler aucun de ces composés. Cependant, deux d'entre nous ([1]), mettant en contact des pulpes d'organes (foie et rein de Mouton ou de Bœuf) avec du cyclohexane à 37°, ont pu mettre en évidence la production d'un composé entraînable par un courant d'air chaud et donnant la réaction colorée des substances à groupe carbonyle avec le méta-dinitrobenzène en milieu alcalin.

Les recherches, dont cette Note résume les résultats, ont été conduites sur le Lapin. Six animaux, d'un poids variant entre 2,500 et 2,700 kg,

soumis à un régime synthétique équilibré, reçoivent pendant 5 jours 2 ml par jour de cyclohexane pur administré à l'aide d'une sonde stomacale sous forme d'un mélange à VE avec de l'huile d'olive officinale. Les urines recueillies sont concentrées sous vide, sans dépasser 40°, à environ le quart de leur volume. Nous y avons caractérisé la cyclohexanone et le cyclohexanol.

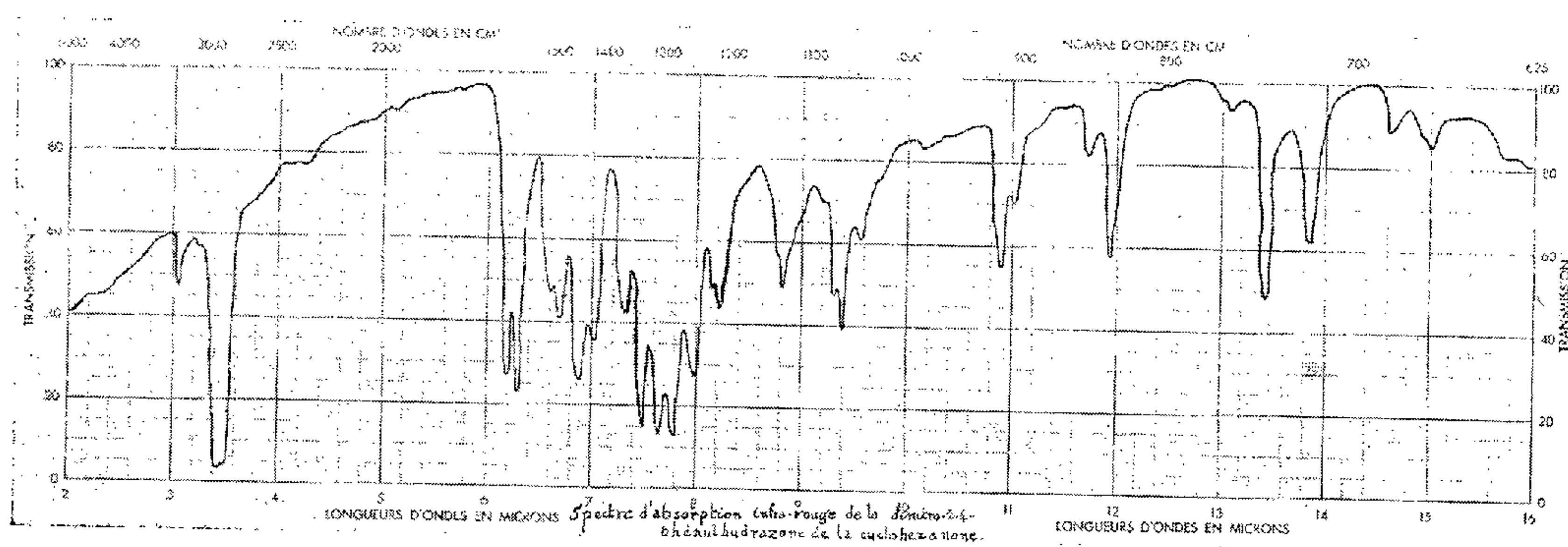
1. Isolement et caractérisation de la cyclohexanone. — Après centrifugation, les urines concentrées sont neutralisées par HONa N/10 et soumises à une extraction continue par le tétrachlorure de carbone, dans un appareil du type Lormand-Fayolle. Après séparation, la phase solvant est concentrée, à basse température, à faible volume (25 ml pour 250 à 500 ml d'urine soumise à l'extraction). On ajoute alors goutte à goutte de la solution de dinitro-2.4 phénylhydrazine à 0,1 % dans l'alcool à 95° refroidie à 0° et on abandonne plusieurs jours à la même température. Nous avons pu isoler ainsi un précipité semi-cristallin rouge orangé dont le P. F. : 160° est très voisin de celui (162°) de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclohexanone (préparée synthétiquement). Nous avons pu démontrer que ce précipité cristallin était constitué en majeure partie par cette dernière.

a. *Par chromatographie* descendante sur papier Whatman n° 1, en opérant comparativement avec le produit synthétique, après dissolution dans l'acétate d'éthyle et en utilisant comme phase mobile un mélange de 8 vol d'éthanol à 95° et de 2 vol d'éther de pétrole (É 60-80°) selon Sykora et Prochazka [6]. Sur les chromatogrammes obtenus à partir du produit isolé de l'urine des lapins intoxiqués, nous avons observé trois spots de R_f respectifs 0,12, 0,23, 0,43. Les spots correspondants aux R_f 0,12 et 0,43 ont été retrouvés sur les chromatogrammes obtenus à partir d'urines de lapins non intoxiqués et l'un d'eux (R_f 0,43) identifié à celui de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'acétone ordinaire. Le spot correspondant au R_f 0,23, dont l'intensité de coloration est très supérieure à celle des deux autres, est superposable à celui obtenu à partir de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclohexanone préparée synthétiquement.

b. *Par spectrographie infrarouge*. Le produit isolé a été purifié par dissolution dans l'acétate d'éthyle, évaporation, reprise par l'éthanol à 95° chaud, cristallisation par refroidissement et microsublimations répétées. Les cristaux jaune orangé obtenus, F 162°, ont été mis en suspension dans de l'huile de paraffine (Nujol) et leur spectre d'absorption infrarouge enregistré sur un appareil de Baird à prisme de sel gemme. Ce spectre s'est révélé absolument identique à celui obtenu à partir de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de la cyclohexanone préparée synthétiquement.

2. Isolement et caractérisation du cyclohexanol. — Les urines concentrées sont, après neutralisation, soumises pendant 48 à 72 h à

l'extraction par l'éther; après séparation, la phase solvant est évaporée et, dans le résidu obtenu, on précipite les glucuronides par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse saturée d'acétate basique de plomb. Le précipité recueilli sur filtre Gooch est, après plusieurs lavages à l'eau distillée, mis en suspension aqueuse et décomposé par H_2S. Après élimination de SPb par filtration et de H_2S en excès par un courant d'azote, le filtrat, où la présence de conjugués glucuroniques est facile à mettre en évidence par chromatographie sur papier, est soumis à l'hydrolyse



par SO_4H_2 N, 1 h au bain-marie bouillant. Après neutralisation par la soude, on procède à une extraction par l'éther. Après séparation, la phase solvant est purifiée par agitation avec du noir Norit, desséchée sur SO_4Na_2 anhydre et évaporée à la chambre froide (4° environ). Dans le résidu, nous avons pu identifier le cyclohexanol par ses constantes physiques : $É_{760}$ 160-161°; Ind. ref$_4^{20}$: 0,9625-0,9626, et par sa transformation en *p*-nitrobenzoate (F 113-114°) et dinitro-3.5 benzoate (F 50°) qui, mélangés aux produits purs préparés synthétiquement, ne provoquent aucun abaissement de leur P. F.

La signification de la caractérisation de la cyclohexanone et du cyclohexanol dans les urines de lapins intoxiqués au cyclohexane sera discutée en détail dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) R. Fabre, R. Truhaut et M. Péron, *Arch. Mal. Prof.*, 13, 1952, p. 437-448.
(2) R. Fabre et R. Truhaut, *Ann. Méd. Lég.*, 29, 1949, p. 233-273.
(3) R. Fabre et R. Truhaut, *C. R. XIe Congrès Internat. Médecine du Travail*, Naples, 1954, p. 137-216.
(4) F. Filippi, *Arch. Farm. Sperim.*, 18, 1914, p. 178-211.
(5) K. Bernhardt, *Z. Physiol. Chem.*, 256, 1938, p. 49-58.
(6) V. Sykora et Z. Prochazka, *Chem. Lysti*, 47, 1953, p. 1674-1675.

(*Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur la structure et le mécanisme des taches solaires.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre comment le champ magnétique des taches est engendré par la torsion mécanique d'une couronne de filaments, de la nature de l'arc, constituant la pénombre.

1. Nous avons suggéré en 1932 (1) que les phénomènes constituant l'activité solaire étaient, non de nature thermodynamique, mais électrodynamiques, et avons réuni, depuis cette époque, nombre d'arguments en faveur de cette conception. La granulation photosphérique était considérée comme une décharge électrique de la nature de l'arc. Le niveau isotherme, où l'hydrogène atomique neutre subit l'ionisation thermique, est le siège d'une pression électronique dirigée vers la surface et constitue un générateur thermoélectrique, du type de l'arc à cathode chauffée indirectement, étudié par Medicus et Wehner (2). Il produit un courant, sans source électrique extérieure, et se comporte comme une machine thermique dont la source chaude est la radiation interne et la source froide, la surface de la photosphère ou des taches. Son rendement thermodynamique serait donc fort élevé. L'apport d'électrons en surface est responsable de la formation d'ions négatifs d'hydrogène H^-. Le courant est, vraisemblablement, fermé à travers les pores.

La résistance électrique de la photosphère étant faible et celle de l'arc étant négative, des forces électromotrices thermiques de quelques volts sont capables d'alimenter des courants de conduction très intenses engendrant des champs magnétiques puissants. Ceux-ci ont pour effet de produire la magnétostriction de la décharge, sous forme d'arcs élémentaires instables, concentrés en longs filaments brillants et fugaces. L'évaporation électronique produit un refroidissement local amenant leur extinction temporaire. Il se produit une oscillation de relaxation analogue, à une autre échelle, à l'arc sifflant. Ce sont là les caractères de la granulation qui représente ces filaments vus en bout.

2. La tache solaire ne relève, ni de la convection thermique, ni des effets magnétohydrodynamiques (effets dynamo) postulés par Gouy (3) et nombre d'auteurs. Ses propriétés sont celles de l'arc électrique de Davy brûlant dans un gaz.

Nous trouvons, dans celui-ci, une image parfaite et très simple de la tache : un faible effet mécanique initial — le courant d'air chaud ascendant — amorçant le phénomène électromagnétique, soit la prise de la forme d'« arc » ayant tendance à embrasser le flux magnétique maximum. L'effet mécanique ne fait qu'amorcer le phénomène, l'énergie étant empruntée

à la source électrique. Dans la tache solaire, l'effet mécanique n'est pas convectif, mais est dû à un tourbillon gazeux. L'énergie électromagnétique et la radiation sont empruntées à la source électronique chaude. La symétrie du champ magnétique est celle d'un tourbillon et toutes les tentatives faites depuis H. Faye, ont montré qu'il n'était pas possible de se passer de tourbillons gazeux. Nous avons indiqué, dans une précédente Note [4], comment ces tourbillons prenaient naissance, tous les 11 ans, dans les régions polaires et rendaient compte de la loi d'inversion de Hale.

Ce sont les filaments constituant la granulation qui, déformés selon des arcs de spirales, souvent apparents dans la pénombre des grandes taches, constituent le circuit magnétisant. Le champ magnétique est ainsi un effet statistique. Les filaments de la granulation et de la pénombre sont, nécessairement, orientés selon les lignes de force du champ. Comme l'a montré P. Villard dans le cas de la lumière positive, qui est aussi un plasma, le champ se renforce de lui-même du fait de cette orientation.

Le mécanisme a été éprouvé numériquement et à l'échelle, dans le cas d'une grande tache étudiée par Tacchini lors du fort maximum de 1873, et dans laquelle la pénombre affectait la forme d'une couronne spiralée fort nette. Dans cette tache, de 25 000 km de rayon, 200 filaments constituaient une vingtaine de spires magnétisantes. Un champ de 10^3 Gs aurait été produit par un courant élémentaire de filament de 2.10^{10} A, correspondant à une conductibilité cent fois moindre que celle du cuivre. Le niveau d'ionisation de l'hydrogène est défini par la géométrie du champ magnétique, considéré comme étant celui d'un dipôle ponctuel. Il se situe à — 5 000 km, à la température de 10^5 °K et sous une pression de 17 atm, ce qui donne une échelle de hauteur de 10^3 km. L'application de l'équation de Saha, moins sûre dans ce cas, conduit à une profondeur moindre. Il en résulte, pour la profondeur du noyau de la tache, la valeur : — 2 000 km.

Selon cette conception, ce noyau est comparable à l'œil d'un typhon terrestre. La couronne de filaments doublement recourbés constituant la pénombre, peut, dans les grandes taches, être multiple, mais leur torsion spiralée n'est pas toujours apparente. On peut penser que la couronne active est alors dissimulée sous une couronne inactive non affectée par le tourbillon gazeux. Celui-ci peut persister dans le champ magnétique, puisqu'il est, essentiellement, formé d'hélium et d'hydrogène atomique neutres.

Ce mécanisme explique comment un groupe de petites taches enserrées dans la même pénombre, présentent la même polarité magnétique. La segmentation apparente d'une tache n'est due qu'au jeu des filaments photosphériques la recouvrant partiellement. On conçoit ainsi comment des taches peuvent naître, invisibles, sous la granulation photosphérique

qui les recouvre, lorsque le champ demeure faible. Lorsque celui-ci augmente, le voile de filaments orientés qui les recouvre se déchire en produisant l'aspect déchiqueté bien connu, alors que le tourbillon profond conserve sa circularité géométrique.

Ce mécanisme très simple semble applicable aux étoiles magnétiques variables, dans lesquelles des courants gazeux et des gradients thermiques sont susceptibles de s'inverser. Appliqué au champ général poloïdal solaire, (la courbure des filaments équatoriaux étant due à la rotation différentielle) il conduit à un champ polaire de l'ordre de l'unité, mais dont le sens est le même que celui de la Terre.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) A. DAUVILLIER, *Rev. Gén. Électr.*, 21, 1932, p. 303, 477, 793; *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 902.

(2) G. MEDICUS et G. WEHNER, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1388.

(3) G. GOUY, *Comptes rendus*, **155**, 1912, p. 608; **156**, 1913, p. 512.

(4) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1945.

MÉTÉOROLOGIE. — *La variation diurne de la température en hiver dans l'Antarctique.* Note (*) de M. **JULES ROUCH.**

A plusieurs reprises, j'ai signalé que, pendant les périodes de l'année où le Soleil est continuellement au-dessous de l'horizon, la température de l'air dans les régions polaires présente une variation diurne particulière : pendant les heures qui correspondent à la nuit, la température est nettement plus élevée que pendant les heures qui correspondent au jour (1).

Aucune explication valable de cette onde diurne de température n'a été proposée à ma connaissance. Les nombreuses expéditions polaires récentes avaient des problèmes beaucoup plus intéressants à résoudre que la variation diurne de phénomènes aussi banals que la température de l'air au voisinage du sol. D'autre part, les expéditions polaires récentes ont très rarement publié les observations horaires de la température de l'air, mais seulement des observations toutes les 3 h, ce qui rend aléatoire l'étude des ondes de température.

Je dois cependant faire une exception pour l'expédition de la République Argentine qui a passé deux hivers successifs, en 1955 et 1956, à la station General Belgrano, située dans le Sud de la mer de Weddell par 77°59'S et 38°44'W. Le Soleil est resté pendant 110 jours consécutifs au-dessous de l'horizon.

Le Docteur Schwerdtfeger m'a communiqué la variation diurne de la température de l'air résultant de 47 jours d'hiver de ciel clair avec une vitesse du vent ne dépassant pas 5 Beaufort. Le tableau suivant donne les

écarts horaires à la température moyenne des 47 jours considérés :

Heures......	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Écarts de température....	0,3	0,4	0,4	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	−0,1	−0,1	−0,3

Heures......	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
Écarts de température....	−0,3	−0,4	−0,6	−0,7	−0,5	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3

La variation diurne est à simple période avec maximum à 2 à 3 h, et minimum à 16 h. L'amplitude de cette variation est de 1°,2.

Le Docteur Schwerdtfeger, en me communiquant ses observations, m'a fait connaître qu'il n'avait pas trouvé d'explication à cette variation diurne remarquable, et qu'il ne pensait pas qu'elle puisse être attribuée à un afflux d'air chaud provenant de régions situées à une latitude moins élevée.

Voici le texte même de la lettre du Docteur Schwerdtfeger, datée du 12 juin 1958 :

" While working with some series of hourly temperature values of the antarctic winter, I could not arrive at any sound hypothesis about the cause of the remarkable daily variation. But I should say that the idea of a periodical advection of warmer air from lower latitudes seems to me extremely unlikely. "

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 866; 212, 1941, p. 94; 219, 1944, p. 95.

EMBRYOLOGIE. — *Observations préliminaires sur l'orientation de l'embryon dans l'œuf d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note de MM. **Paul Ancel** et **Albert Raynaud**.

Le déterminisme du plan de symétrie bilatérale de l'embryon a fait l'objet de nombreuses recherches dans les différentes classes de Vertébrés (Poissons, Amphibiens, Reptiles, Oiseaux et Mammifères). Nous avons projeté d'en faire l'étude sur une espèce d'Anguidé, l'Orvet (*Anguis fragilis*) que l'un de nous étudie, à d'autres points de vue, depuis quelques années à Sannois et chez lequel ce déterminisme n'a pas encore fait l'objet de recherches. Nous apportons dans cette Note nos premiers résultats qui concernent l'orientation de l'embryon dans l'oviducte.

L'aire embryonnaire de l'Orvet est située sur la face dorsale de l'œuf, près du mésentère dorsal; au stade auquel ont été effectuées nos observations, l'embryon occupe une aire de l'œuf située au niveau de la partie

latéro-externe de chaque oviducte; sur une section transversale de l'oviducte, la position de l'embryon correspond à celle de la ligne AC (*fig.* 1, A représentant le point d'insertion du méso-dorsal de l'oviducte); quand on ouvre l'abdomen de la femelle gravide, on constate que le point B, bourrelet ventral médian, est, pour chaque oviducte, légèrement écarté sur le côté latéro-externe de la mère, ce qui fait que l'embryon occupe dans l'oviducte une position presque dorsale.

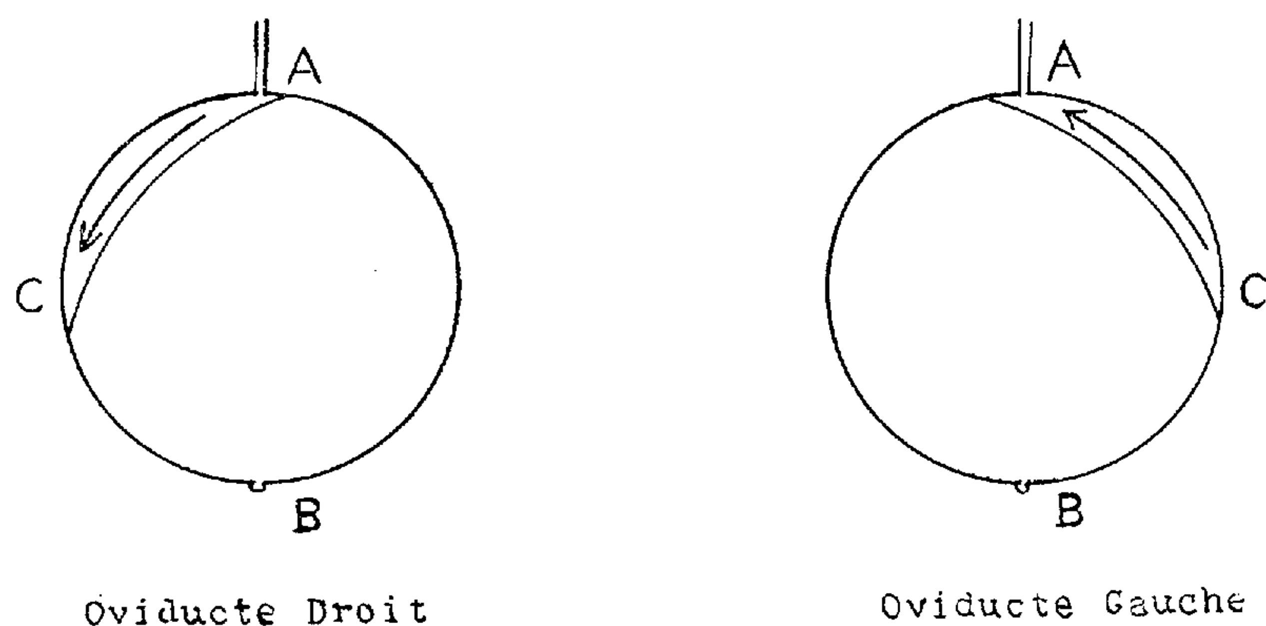


Fig. 1. — Schéma indiquant la position de l'embryon sur l'œuf, sur une section transversale de l'oviducte. A, point d'insertion du mésentère dorsal; B, bourrelet ventral du mésentère; AC, aire occupée par l'embryon; la position de l'embryon est représentée par la flèche, la pointe de la flèche indiquant l'emplacement de la tête de l'embryon.

Nous avons étudié d'une manière plus précise la position de l'embryon par rapport aux axes de l'œuf chez trois femelles gravides d'*Anguis fragilis*, capturées à Sannois, en juillet 1958; il y avait, au total 35 œufs dans les oviductes de ces femelles; ces œufs avaient une forme ellipsoïdale, mesuraient environ 13 mm suivant leur grand axe et 8 à 9 mm de diamètre transversal; ils avaient tous leur grand axe coïncidant avec l'axe longitudinal de l'oviducte; trois de ces œufs ne présentaient pas de développement embryonnaire; pour les 32 œufs restants, la position de l'embryon a été noté *in situ*, dans l'oviducte après ouverture de la paroi abdominale de la mère (l'embryon est aisément visible par transparence à travers la paroi dorsale de l'oviducte); le résultat de ces observations est indiqué dans le tableau ci-joint.

		Axe embryonnaire disposé			
			perpendiculairement au grand axe de l'œuf		
Portée	Nombre d'œufs étudiés.	suivant le grand axe de l'œuf.	en position normale.	en position inversée.	obliquement par rapport au grand axe de l'œuf.
I (7 juillet)	12	–	11	·	1
II (8 juillet)	9	3	4	–	2
III (11 juillet)	11	–	8	2	1
Total	32	3	23	2	4

Ainsi, la majorité des embryons (25 sur 32) ont leur axe situé dans le plan transversal perpendiculaire au grand axe de l'œuf; et en examinant l'œuf dans l'oviducte de telle façon que le bout cranial de l'oviducte fût placé à la gauche de l'observateur, l'extrémité céphalique de l'embryon était, chez 23 de ces 25 œufs, dirigée du côté de la tête de l'observateur; (cette orientation est indiquée dans le tableau par les termes « position normale »); dans deux cas, la position de l'embryon était inversée. (Dans un de ces cas, les spires de la queue étaient enroulées sur le côté droit du corps de l'embryon, au lieu d'être enroulées sur le côté gauche).

Dans trois cas, l'axe de l'embryon était dirigé parallèlement au grand axe de l'œuf et dans ces cas, la tête de l'embryon était placée du côté de l'extrémité craniale de l'oviducte; dans quatre cas enfin, l'axe embryonnaire étant situé dans une position intermédiaire, dans un plan oblique par rapport au grand axe, l'écart angulaire par rapport au plan médian transversal de l'œuf, variant de quelques degrés, à 45° (trois cas).

La répartition de l'orientation des embryons dans les trois portées est intéressante à noter : dans les portées 1 et 3, la presque totalité des embryons est orientée en position normale; dans la portée 2, par contre, sur neuf œufs, il y en avait quatre seulement orientés dans cette position, trois disposés selon le grand axe de l'œuf et deux obliquement (à 45°); la répartition de ces œufs, le long de chaque oviducte, était la suivante : dans l'oviducte droit le premier œuf (du côté cranial) montrait un embryon perpendiculaire au grand axe; dans le deuxième œuf il n'y avait pas d'embryon; les deux œufs suivants avaient des embryons disposés obliquement (à 45° par rapport aux axes de l'œuf); le cinquième œuf avait un embryon dirigé parallèlement au grand axe. Dans l'oviducte gauche, le premier œuf n'avait pas d'embryon; dans le deuxième œuf l'embryon était orienté selon le grand axe; dans les trois œufs suivants l'embryon était perpendiculaire au grand axe, en position normale; et dans le premier œuf, l'embryon était orienté parallèlement au grand axe. Ainsi, chez cette femelle, les deux derniers œufs, du côté cloacal de l'oviducte possèdent chacun un embryon orienté selon le grand axe de l'œuf; d'autre part dans son oviducte gauche il y avait des œufs placés l'un derrière l'autre, dont les embryons montraient des orientations perpendiculaires (*fig.* 2). Dans cette portée les œufs étaient semblablement développés, mesurant 12,5 à 13,5 mm de longueur et 8,5 à 9,5 mm de diamètre transversal; les embryons atteignaient 5 à 6 mm de longueur et l'allantoïde n'était pas encore développée (*fig.* 2).

Un certain nombre des faits que nous venons de rapporter présentent, semble-t-il, un intérêt particulier :

a. Nous avons observé des œufs placés l'un derrière l'autre, dont les embryons étaient orientés dans des directions perpendiculaires (*fig.* 2),

bien que l'axe longitudinal de ces œufs soit, au stade de l'observation, dirigé suivant l'axe longitudinal de l'oviducte.

b. Chez l'Orvet, les œufs une fois en place dans les oviductes, sont maintenus fortement serrés par la paroi oviductaire, qu'ils dilatent et ils conservent cette position pendant toute la durée de la vie dans l'organisme maternel; les oviductes sont longs et renferment de nombreux œufs (nous en avons dénombré 10 dans chaque oviducte, chez une femelle) et ces œufs



Fig. 2. — Photographie (G × 3,5) d'œufs d'Orvets placés bout à bout dans l'oviducte, montrant des embryons orientés dans des directions perpendiculaires (embryons appartenant à la deuxième portée du tableau).

s'échelonnent parfois sur presque toute la longueur de l'oviducte; certains œufs placés près du bout cranial de l'oviducte, et n'ayant donc accompli qu'un trajet minime dans l'oviducte, montraient une orientation normale de l'embryon, parallèle au petit axe de l'œuf. D'autres au contraire, placés près du bout cloacal de l'oviducte, ayant donc parcouru toute la longueur de l'oviducte, montraient des embryons orientés parallèlement au grand axe de l'œuf (deux cas).

c. Par rapport à l'axe longitudinal de l'oviducte, la majorité des embryons des portées 1 et 3 du tableau, présentent la même orientation dans les deux oviductes (*fig.* 2).

Nous nous proposons de compléter ces observations en vue de l'étude des facteurs régissant l'orientation de l'embryon dans l'œuf chez cette espèce de Saurien.

(*Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.*)

M. Robert Courrier s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie un fascicule qui contient des études sur l'*Originalité et les caractéristiques des milieux de Camargue*. J'ai présidé, en avril 1958, dans le cadre du Congrès des Sociétés savantes, un *Colloque sur la Camargue* qui s'est tenu à la Station biologique de la Tour du Valat.

Cet organisme privé appartient à M. L. Hoffmann qui a le grand mérite de mettre généreusement les moyens matériels de sa Station à la disposition des naturalistes. M. Hoffmann est lui-même un naturaliste de talent; il a parfaitement compris que les particularités de la Camargue, en évolution si rapide, lui confèrent un grand intérêt dans l'ensemble des recherches écologiques actuelles.

M. Paul Pascal fait hommage à l'Académie de deux nouveaux tomes de son *Traité de Chimie minérale* qui se partagent 1950 pages de texte et 14 000 références bibliographiques.

Le tome XI a pour objet la description de l'arsenic, par MM. Roger Dolique et Paul Pascal, de l'antimoine, par M. Pierre Bothorel et du bismuth, par M. Louis Domange. Le tome XIV étudie le chrome et ses complexes avec M. Jean Amiel, M. et Mme Clément Duval; le molybdène, avec MM. Jacques Aubry et Léon Malaprade; le tungstène, avec MM. André Chrétien et William Freundlich et les polyacides dérivés des derniers éléments, avec M. Malaprade.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Zoologie, en remplacement de M. *Maurice Caullery*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants	62	62	63
	Nombre de suffrages.		
M. Emmanuel Fauré-Frémiet	15	24	28
M. Jean Verne	14	9	2
M. Henri-V. Vallois	13	12	10
M. Étienne Wolff	10	14	23
M. Georges Teissier	6	3	
M. Robert Dollfus	3		
M. Jacques Millot	1		

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé conformément au règlement, au scrutin de ballottage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Emmanuel Fauré-Frémiet et Étienne Wolff. Ce scrutin donne les résultats suivants, le nombre des votants étant de 62 :

	Nombre de suffrages.
M. Emmanuel Fauré-Frémiet	35
M. Étienne Wolff	27

M. **Emmanuel Fauré-Frémiet**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Gaston Julia**, **Albert Portevin** et **Émile Guyénot** sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Genève, du 3 au 6 juin 1959, à l'occasion du **IVe Centenaire de l'Université**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National Albert. *Mission G. F. De Witte* (1933-1935). Fascicules 92, 94. — Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949), Fascicule 54. — Exploration du Parc National de la Garamba. *Mission H. de Saeger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schœmaker, G. Troupin et J. Verschuren* (1949-1952), Fascicule 9.

2° *A propos de l'exploration du Sénégal. Le cas Michel Adanson. Énigmes posées par la vie et le génie d'un des grands encyclopédistes du XVIIIe siècle*, par J.-P. Nicolas.

3° *Sur une correspondance inédite de Nicolas-Louis Vauquelin* (1763-1829), par Georges Kersaint.

4° *Le compteur d'orages suisse*, par Jean Lugeon et Jean Rieker.

5° *An ecological sketch of the Camargue*, by L. Hoffmann.

6° PIERRE-LOUIS DEKEYSER et J. DERIVOT. *La vie animale au Sahara.*

7° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Fizika tverdogo tela (Physique des corps solides)*, Tome I, n° 1.

Il signale également des feuillets multicopiés :

Procès-verbal de l'Assemblée générale de la Division de logique, méthodologie et philosophie des sciences de l'Union Internationale d'Histoire et Philosophie des Sciences.

FONDEMENTS DES MATHÉMATIQUES. — *Anneau booléien universel associé à un ensemble quelconque. Applications au calcul propositionnel.* Note de M. **DANIEL PONASSE**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les propriétés générales établies dans la Note précédente et concernant les ensembles prébooléiens et booléiens permettent d'établir un isomorphisme entre les formules du calcul propositionnel et leurs tableaux sémantiques.

Cette étude constitue la suite d'une précédente Note ([1]) sur les ensembles prébooliens, nous utiliserons la même terminologie et nous respecterons la numérotation des paragraphes et théorèmes.

3. *Construction d'un anneau booléien universel.* — Nous nous proposons de résoudre ici un problème (U) ([2]) analogue à celui traité au paragraphe 2, mais où T est la structure d'anneau booléien et où les T-applications sont les homomorphismes d'anneaux. Soit E un ensemble quelconque, nous lui associons l'anneau booléien engendré par $\ddot{E}$ noté $\langle E \rangle$, φ désignera toujours l'application canonique de $\ddot{E}$ dans $\langle E \rangle$. Les éléments de $\langle E \rangle$ seront appelés des *grilles* et seront notés $\langle \alpha \rangle$ (classe de α).

Soit H l'application de E dans $\langle E \rangle$ définie par $H = \varphi_0 h$. $\langle E \rangle$ et H sont universels pour E, en effet soit B un anneau booléien quelconque et f une application de E dans B, en considérant B comme muni de la structure prébooléienne normale, nous savons qu'il existe un préhomomorphisme g de $\ddot{E}$ dans B tel que $f = g_0 h$. Soit alors G l'application de $\langle E \rangle$ dans B définie par $G(\varphi(x)) = g(x)$, nous savons (théorème 2) que G est un homomorphisme de $\langle E \rangle$ dans B, par ailleurs $G_0 H = G_0(\varphi_0 h) = g_0 h = f$. Donc la condition (U_1) est satisfaite. Nous pouvons ici également vérifier la condition suivante : (U_2) « deux homomorphismes de $\langle E \rangle$ dans B qui coïncident dans H(E) sont identiques ». Il suffit en effet de remarquer que toute grille est composée par multiplication, disjonction et négation de grilles élémentaires de la forme $H(x)$ (autrement dit $\langle E \rangle$ est un anneau booléien libre). De ceci il résulte :

THÉORÈME 8. — *L'anneau booléien* $\langle E \rangle$ *et l'application* H *sont déterminés de façon unique, à un isomorphisme près, par la donnée de* E.

Etudions quelques propriétés de $\langle E \rangle$: considérons l'ensemble $\mathfrak{P}(\vec{E})$ que nous supposerons muni de la structure d'anneau booléien ordinaire, soit Θ l'application de $\langle E \rangle$ dans $\mathfrak{P}(\vec{E})$ définie par $\Theta(\langle \alpha \rangle) =$ ensemble des $f \in \vec{E}$ telles que α soit f-close (ceci est indépendant du représentant α choisi). Du théorème 6, il résulte immédiatement : Θ est un homomorphisme biunivoque de $\langle E \rangle$ dans $\mathfrak{P}(\vec{E})$. Dans le cas où E est fini, on démontre facilement que Θ est surjective, $\langle E \rangle$ est alors isomorphe à $\mathfrak{P}(\vec{E})$. Dans le cas où E est infini, on établit facilement le lemme suivant : *Si* A *est une partie finie de* E, *la famille* Φ_A *de tous les* $f \in \vec{E}$ *tels que* $f^{-1}(1) \supset A$ *est un élément de* $\Theta(\langle E \rangle)$. Si nous identifions alors $\mathfrak{P}(\vec{E})$ à $U^{\vec{E}}$ et que nous le munissions de la topologie produit (U étant muni de la topologie discrète) ([3]), on peut alors démontrer que tout ensemble élémentaire contient un élément du type Φ_A, il en résulte en particulier :

THÉORÈME 9. — $\Theta(\langle F \rangle)$ *est partout dense dans* $U^{\vec{E}}$.

4. *Tableaux de réduction achevés* (*calcul propositionnel*). — Ce paragraphe et le suivant traitent des applications directes de ce qui précède au calcul propositionnel ([4]). Les symboles logiques utilisés sont $-$, $\wedge$, $\vee$, $\rightarrow$, $\leftrightarrow$, nous désignerons par $\mathfrak{A}$ l'ensemble des atomes : formules se réduisant à une variable propositionnelle, par $\mathcal{F}$ l'ensemble de toutes les formules et par $\mathfrak{T}$ l'ensemble des formules démontrables. $\mathcal{F}$ est un ensemble prébooléien pour les opérations $\wedge$ et $-$ et pour la famille déductive constituée par tous les systèmes déductifs compatibles et complets, l'intersection de tous ces systèmes n'est autre que $\mathfrak{T}$ et la relation d'équivalence R peut s'exprimer ici par $P \leftrightarrow Q \in \mathfrak{T}$; $\mathcal{F}/R$ désignera toujours l'anneau booléien engendré par $\mathcal{F}$, et φ l'application canonique de $\mathcal{F}$ dans $\mathcal{F}/R$. L'étude du calcul propositionnel montre que $\mathcal{F}/R$ et φ (ou du moins sa restriction à $\mathfrak{A}$) associés à $\mathfrak{A}$ sont universels pour le problème (U) du paragraphe 3, il résulte alors du théorème 8 :

THÉORÈME 10. — *Les anneaux booléiens* $\mathcal{F}/R$ *et* $\langle \mathfrak{A} \rangle$ *sont isomorphes.*

Cet isomorphisme se construit d'ailleurs de la façon suivante : l'application H de $\mathfrak{A}$ dans $\langle \mathfrak{A} \rangle$ se prolonge en un préhomorphisme unique H′ de $\mathcal{F}$ dans $\langle \mathfrak{A} \rangle$, l'extension $\overline{H}$ de H′ est alors l'isomorphisme cherché :

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{F} & \xrightarrow{H'} & \langle \mathfrak{A} \rangle \\ & {\scriptstyle\varphi}\searrow \quad \nearrow{\scriptstyle\overline{H}} & \\ & \mathcal{F}/R & \end{array}$$

Étant donnée $F \in \mathcal{F}$, la grille H′(F) sera appelée le *tableau de réduction achevé* de F; la formule F sera dite *f-exacte* (resp. *f*-inexacte) si H′(F) est *f*-close (resp. *f*-ouverte). Du théorème 10, on déduit :

THÉORÈME 11. — *Les trois propositions suivantes sont équivalentes : a.* F *est démontrable; b.* F *est f-exacte pour tout* $f \in \vec{\mathfrak{A}}$; *c.* H′(F) *est close.*

Notons que la connaissance de la grille $H'(F)$ permet de faire immédiatement l'analyse fonctionnelle des valeurs de vérité de F ([5]), ainsi que de mettre F sous forme normale conjonctive ou disjonctive.

5. *Opérations de réduction* (*calcul propositionnel*). — L'ensemble $\vec{\mathscr{F}}$ des applications de $\mathscr{F}$ dans U possède un sous-ensemble particulier $\vec{\Pi}$ qui est l'ensemble des préhomorphismes de $\mathscr{F}$ dans U [identifié à l'anneau booléien $Z/(2)$]. On constate que $\langle \mathscr{F} \rangle$ est un ensemble prébooléien pour la multiplication et la négation définies au paragraphe II et pour la famille déductive $(C_f)_{\vec{\Pi}}$, C_f étant l'ensemble des grilles qui sont f-closes. Nous désignerons par $\{\mathscr{F}\}$ l'anneau booléien engendré par $\langle \mathscr{F} \rangle$ muni de la structure prébooléienne qui vient d'être décrite; les éléments de $\{\mathscr{F}\}$ seront notés $\{\alpha\}$ (classe de $\langle \alpha \rangle$) ou d'une façon explicite :

$$\left\{\begin{array}{ccc} x_1 \ldots x_n & & z_1 \ldots z_p \\ & \ldots & \\ x'_1 \ldots x'_{n'} & & z'_1 \ldots z'_{p'} \end{array}\right\}.$$

Si l'on s'intéresse uniquement à une occurrence d'une formule A apparaissant dans un élément de $\{\mathscr{F}\}$, cet élément sera écrit en abrégé $\left\{\left|\begin{array}{c} ? \\ ?A? \end{array}\right|\right\}$ ou $\left\{\left|\begin{array}{c} ?A? \\ ? \end{array}\right|\right\}$ (on isole la colonne intéressée).

On démontre alors les dix formules suivantes :

(1) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ? \\ ?-F? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c} ?F \\ ?? \end{array}\right|\right\},$$

(2) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ?-F? \\ ? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c} ?? \\ ?F \end{array}\right|\right\},$$

(3) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ? \\ ?F \vee G? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c} ? \\ ?FG? \end{array}\right|\right\},$$

(4) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ?F \vee G? \\ ? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c|c} ?F? & ?G? \\ ? & ? \end{array}\right|\right\},$$

(5) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ? \\ ?F \wedge G? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c|c} ? & ? \\ ?F? & ?G? \end{array}\right|\right\},$$

(6) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ?F \wedge G? \\ ? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c} ?FG? \\ ? \end{array}\right|\right\},$$

(7) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ? \\ ?F \rightarrow G? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c} ?F \\ ?G? \end{array}\right|\right\},$$

(8) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ?F \rightarrow G? \\ ? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c|c} ?G? & ?? \\ ? & ?F \end{array}\right|\right\},$$

(9) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ? \\ ?F \leftrightarrow G? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c|c} ?F & ?G \\ ?G? & ?F? \end{array}\right|\right\},$$

(10) $$\left\{\left|\begin{array}{c} ?F \leftrightarrow G? \\ ? \end{array}\right|\right\} = \left\{\left|\begin{array}{c|c} ?FG? & ?? \\ ? & ?FG \end{array}\right|\right\}.$$

Notons que ces dix transformations, que nous appellerons opérations de

réduction, traduisent exactement les lois de formation des tableaux sémantiques (6). On démontre :

THÉORÈME 12. — *Les anneaux booléiens* $\mathcal{F}/R$, $\langle \mathcal{A} \rangle$ *et* $\{\mathcal{F}\}$ *sont deux à deux isomorphes.*

Il est en effet facile de voir que l'application Φ de $\langle \mathcal{A} \rangle$ dans $\{\mathcal{F}\}$ définie par $\Phi(\langle \alpha \rangle) = \{\alpha\}$ est un isomorphisme.

THÉORÈME 13. — *Pour toute formule* F : $\Phi(H'(F)) = \left\{ \begin{matrix} 1 \\ OF \end{matrix} \right\}$.

Tout élément de $\{\mathcal{F}\}$ sera dit un *tableau de réduction inachevé*, en effectuant les opérations de réduction sur ces tableaux nous finirons par supprimer tous les symboles logiques, nous aurons ainsi leurs images par Φ^{-1}, ce qui permet en particulier de calculer H'(F) et par suite d'étudier la formule F.

(1) D. PONASSE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 899.

(2) BOURBAKI, *Éléments de Mathématique*, 1re partie, livre II, chap. III, appendice III, p. 131. Hermann, Paris.

(3) BOURBAKI, *Éléments de Mathématique*, 1re partie, livre III, chap. I, p. 61. Hermann, Paris.

(4) A. TARSKI, *Introduction to Logic*. Oxford University Press, New-York.

(5) W. V. O. QUINE, *Methods of Logic*, part I, p. 22, Holt, New-York.

(6) E. W. BETH, *La crise de la Raison et la Logique*, Gauthier-Villars, Paris et Nauwelaerts, Louvain.

ARITHMÉTIQUE. — *Nombre de solutions d'un système d'inéquations diophantiennes linéaires à deux ou trois inconnues, à trois ou quatre si on lui adjoint une équation* (1). Note (*) de M. **EUGÈNE EHRHART**, présentée par M. René Garnier.

On calcule le nombre N de solutions du système, si les coefficients des inconnues sont numériques, que le terme constant de chaque inéquation (ou équation) est un multiple d'un paramètre entier, et que les inéquations (et l'équation) déterminent une région finie à sommets entiers. De N on passe à N_0 du système non strict par simple changement de signes.

Notations. — i, p, nombre de points entiers intérieurs ou périphériques; l, S, V, C, longueur, aire, volume et capacité *réticulaires* (2); Δ, *excès* d'un polygone $[\Delta = i + (p/2) - S]$, d'un polyèdre $[\Delta = i + (p/2) - V]$ ou d'un polytope $[\Delta = i + (p/2) - C]$.

[5] désigne la Note 5.

Théorèmes utilisés. — 1° Pour un vecteur entier, l est le plus grand commun diviseur de ses composantes non nulles. Pour tout polygone $p = l$.

2° Tout polygone entier a pour excès 1 [5].

3° Pour deux polygones entiers P, P', homothétiques dans le rapport n,

$$i' = Sn^2 - \frac{p}{2}n + 1 \qquad \text{(corollaire de 2°)}.$$

Le nombre de points entiers intérieurs ou périphériques de P' est

$$i'_0 = Sn^2 + \frac{p}{2}n + 1 \qquad (\text{on ajoute } p' = pn \text{ à } i').$$

4° Si S_Z est l'aire de la projection sur XOY d'un polygone du plan réticulaire $aX + bY + cZ = d$ (où les entiers a, b, c, d sont premiers entre eux dans leur ensemble),

$$S = \frac{S_X}{|a|} = \frac{S_Y}{|b|} = \frac{S_Z}{|c|} \quad [8].$$

De même pour un polyèdre de l'hyperplan $aX + bY + cZ + dT = e$ ou un polytope $aX + bY + cZ + dT + eU = f$:

$$V = \frac{V_X}{|a|} = \frac{V_Y}{|b|} = \frac{V_Z}{|c|} = \frac{V_t}{|d|}, \qquad C = \frac{C_X}{|a|} = \frac{C_Y}{|b|} = \frac{C_Z}{|c|} = \frac{C_T}{|d|} = \frac{C_U}{|e|} \quad [8].$$

5° Pour tout polyèdre entier de genre topologique zéro $S = p - 2$ [9].

6° Pour deux polyèdres entiers P, P' de genre zéro, homothétiques dans le rapport n,

$$i' = Vn^3 - \frac{S}{2}n^2 + \Delta n - 1 \quad [11];$$

le nombre de points entiers intérieurs ou périphériques de P' est

$$i'_0 = Vn^3 + \frac{S}{2}n^2 + \Delta n + 1 \qquad (\text{on ajoute } p' = S' + 2 = Sn^2 + 2 \text{ à } i').$$

Soit n le paramètre entier positif dont le terme constant de chaque inéquation (ou équation) est un multiple. La région finie P_n que déterminent les inéquations (et l'équation) est homothétique de P_1 dans le rapport n par rapport à l'origine.

Montrons par quelques exemples simples comment on calcule le nombre N de solutions en nombres entiers d'un système.

I. Système d'inéquations. — 1° *Exemple à deux inconnues :*

$$\begin{aligned} X &< 3Y, & Y &< 3X, \\ 2Y - 3X &< 3n, & 2X - 3Y &< 3n, \\ 3Y - X &< 5n, & 3X - Y &< 5n, \end{aligned}$$
$$X + Y < 13n.$$

P_1 est l'heptagone (0, 0)(3,1)(6,3)(7,6)(6,7)(3,6)(1,3), pour lequel $p = 7$

et $i = 22$. D'où

$$S = 22 + \frac{7}{2} - 1 = 24,5 \quad (\text{th. } 2) \qquad \text{et} \qquad N = 24,5n^2 - 3,5n + 1 \quad (\text{th. } 3).$$

2° *Exemple à trois inconnues :*

$$X > 0, \qquad Y > 0,$$
$$\frac{Z}{4} < X + Y < 4Z,$$
$$X + Y + Z < 5n.$$

P_1 est le tronc de prisme de bases $(0, 0, 0)(4, 0, 1)$ et $(0, 0, 0)(0, 4, 1)(0, 1, 4)$, dont $i = 4$ et $p = 27$.

Or $V = 12,5$. D'où $\Delta = 4 + (27/2) - 12,5$ et $S = 27 - 2 = 25$ (th. 5). Donc (th. 6)

$$N = 12,5n^3 - 12,5n^2 + 5n - 1.$$

2. Système formé par une équation et des inéquations. — 1° *Exemple à trois inconnues :*

$$2X + 3Y + 6Z = 6n,$$
$$2X + 5Y + 6Z < 14n,$$
$$10X + 21Y + 48Z > 0,$$
$$4X + 3Y > 12n,$$
$$X + 6Z < 3n.$$

P_1 est le quadrilatère $(3, 0, 0)(0, 4, -1)(6, 4, -3)(9, -2, -1)$, dont $p = 5$ (th. 1) et dont la projection P'_Z sur XOY donne $p' = 12$, $i' = 22$.

D'où

$$S_Z = 22 + \frac{12}{2} - 1 = 27 \quad (\text{th. } 2), \qquad S = \frac{27}{6} = 4,5 \quad (\text{th. } 4)$$

et

$$N = 4,5n^2 - 2,5n + 1 \quad (\text{th. } 3).$$

2° *Exemple à quatre inconnues :*

$$3X - 2Y + 12Z - 24T = 12n,$$
$$3X + 2Y + 12Z > 12n,$$
$$3X - 10Y + 18Z - 60t > 0.$$
$$3X + 2Y > 12n, \qquad Y > 4T.$$

P_1 est le tétraèdre $T(4, 0, 0, 0,)(0, 6, 0, -1)(12, 0, -2, 0)(8, -6, 2, 2)$, dont $i = 0$ et $p = 7$ [3].

Or

$$V = \frac{V_Y}{2} = \frac{2}{3} \quad (\text{th. } 4) \qquad \text{et} \qquad S = 7 - 2 = 5 \quad (\text{th. } 5).$$

Donc $\Delta = 0 + (7/2) - (2/3) = 17/6$ et par le théorème 6 :

$$N = \frac{2}{3}n^3 - \frac{5}{2}n^2 + \frac{17}{6}n - 1 = \frac{1}{6}(n-1)(n-2)(4n-3).$$

Ainsi pour $n = 1, 2, 3, 4$ le système a respectivement 0, 0, 3, 13 solutions.

3. Système non strict. — Appelons système strict tout système qui répond au titre de cette Note et à son sommaire (strict parce que les signes $\geqq$ et $\leqq$ en sont exclus).

Théorème. — *Soient* N *et* N_0 *les nombres de solutions d'un système strict et de celui qui s'en déduit en admettant aussi l'égalité dans toute les inéquations. On obtient* N_0 *en changeant de signe le deuxième et le quatrième terme du polynome* $N(n)$: $N_0(n) = (-1)^k N(-n)$ [$k =$ degré de $N(n)$].

Corollaire des théorèmes 3 et 6.

Ainsi quand on remplace tous les signes $>$ et $<$ par $\geqq$ et $\leqq$ dans les quatre exemples traités, les nombres de solutions sont respectivement

$$N_0 = 24{,}5\,n^2 + 3{,}5\,n + 1,$$
$$N_0 = 12{,}5\,n^3 + 12{,}5\,n^2 + 5\,n + 1,$$
$$N_0 = 4{,}5\,n^2 + 2{,}5\,n + 1,$$
$$N_0 = \frac{2}{3}n^3 + \frac{5}{2}n^2 + \frac{17}{6}n + 1 = \frac{1}{6}(n+1)(n+2)(4n+3).$$

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) Suite de la Note 21, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 896. On se réfère aussi aux Notes 5, 8, 9 et 11, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 686; 242, 1956, p. 1844 et 2217; 244, 1957, p. 157.

(2) Pour un segment d'une droite réticulaire, l est sa longueur quand l'unité est le segment qui joint deux de ses points entiers consécutifs. S d'un polynome, V d'un polyèdre et C d'un polytope sont leurs mesures quand on prend pour unité respectivement le parallélogramme, le parallélépipède ou le parallélotope de base du réseau des points entiers de leur espace E_2, E_3 ou E_4. Pour un polygone entier, l est la somme des longueurs réticulaires de ses côtés; pour un polyèdre entier S est la somme des aires réticulaires de ses faces.

(3) Pour compter i et p, on projette T sur l'hyperplan (OX, OY, OT) en $T_Y(4, 0, 0)$ $(0, 0, -1)$ $(12, -2, 0)$ $(8, 2, 2)$. Un point entier (X_1, Z_1, E_1) intérieur à T_Y est la projection d'un point entier intérieur à T, si et seulement si la cote $\frac{1}{2}(3X_1 + 12Z_1 - 24T_1 - 12n)$ est un nombre entier, c'est-à-dire si X_1 est pair; de même pour un point périphérique.

Cette méthode donne les solutions (et non seulement leur nombre) de tout système à 4 inconnues formé par une équation et des inéquations diophantiennes linéaires *numériques*, qui déterminent une région finie (à sommets entiers ou non).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations différentielles du premier ordre dans un espace de Hilbert.* Note (*) de M. Jacques Louis Lions, présentée par M. Jacques Hadamard.

Étude du problème de Cauchy pour les opérateurs $A(t) + (d/dt)$, où les $A(t)$ sont des opérateurs non bornés dans un espace de Hilbert, à domaine dépendant de t.

1. Dans un espace de Hilbert H [produit scalaire (f, g), norme $|f|$] on donne deux familles d'opérateurs non bornés : $A_1(t)$, $A_2(t)$, $t \in [0, \mu]$, $\mu < \infty$. On suppose que pour chaque t, $A_1(t)$ est un opérateur autoadjoint défini positif; soit $A_1^{-1}(t)$ son inverse, $D(A_1(t)) = D_1(t)$ son domaine. On suppose :

(I) *pour tout* $f, g \in H$, $t \to (A_1^{-1}(t)f, g)$ *est une fois continûment différentiable dans* $[0, \mu]$.

Pour chaque t on suppose que le domaine $D(A_2(t))$ de $A_2(t)$ contient $D_1(t)$, et que $A_2(t)$ est fermé. Si X est un espace de Banach, $L^2(0, \mu; X)$ désigne l'espace des (classes de) fonctions de carré sommable sur $[0, \mu]$ à valeurs dans X. *On désigne par* F l'espace des $u \in L^2(0, \mu; H)$ tels que $u(t) \in D_1(t)$ p. p. et que $A_1(t)u \in L^2(0, \mu; H)$; muni de la norme $\left(\int_0^\mu |A_1(t)u(t)|^2\, dt\right)^{1/2}$, F est un espace de Hilbert. On suppose :

(II) *pour tout* $u \in F$, $A_2(t)u$ *est dans* $L^2(0, \mu; H)$.

Il résulte du théorème du graphe fermé que (II) implique la continuité de l'application $u \to A_2(t)u$ de F dans $L^2(0, \mu; H)$.

On suppose enfin :

(III) *pour tout* $u \in D_1(t)$ *on a,* $A_1^{1/2}(t)$ *désignant la racine carrée positive de* $A_1(t)$:

$$\left|\left(\left(\frac{d}{dt}A_1^{-1}(t)\right)A_1(t)u,\ A_1(t)u\right)\right| \leq 2\alpha\,|A_1(t)u|^2 + 2c_1\left|A_1^{\frac{1}{2}}(t)u\right|^2,$$

$$|A_2(t)u| \leq \beta\,|A_1(t)u| + c_2\left|A_1^{\frac{1}{2}}(t)u\right|,$$

α, β, c_i étant des constantes positives indépendantes de t, avec $\alpha + \beta < 1$.

THÉORÈME. — *Si* (I), (II), (III) *ont lieu, il existe u dans* F *tel que* $u' = du/dt$ *soit dans* $L^2(0, \mu; H)$ *avec*

$$u(0) = 0, \tag{1}$$

$$u' + A_1(t)\,u + A_2(t)\,u = f, \tag{2}$$

f étant donnée dans $L^2(0, \mu; H)$.

Voici le plan de la démonstration. Changeant u en $\exp(kt)\,u$, on remplace dans (2) $A_1(t) + A_2(t)$ par $A_1(t) + A_2(t) + k$. On supposera dans la suite cette modification faite, avec le choix suivant de k: on prend d'abord ε de façon que $\alpha + \beta - (\varepsilon c_2/2) = \gamma > 0$ (ce qui est loisible), puis $k = c_1 + c_2/(2\varepsilon)$.

On désigne par $\mathcal{H}$ l'espace des fonctions $h \in F$ telles que $A_1(t)h = \varphi$ vérifie $\varphi' \in L^2(0, \mu; H)$, $\varphi(\mu) = 0$. Pour $u \in F$, $h \in \mathcal{H}$ on pose

$$E(u, h) = \int_0^\mu \{((A_1(t) + A_2(t) + k)\,u,\ A_1(t)\,h) - (u,\ (A_1(t)\,h)')\}\, dt.$$

On vérifie que si u est solution de (1), (2), alors

$$E(u, h) = \int_0^\mu (f,\ A_1(t)\,h)\, dt \quad \text{pour tout } h \in \mathcal{H}. \tag{3}$$

Réciproquement, si u est dans F solution de (3), alors u est solution de (1), (2). On vérifie que sous les hypothèses (I), (II), (III),

$$\operatorname{Re} E(h, h) \geq \gamma \int_0^{\mu} |A_1(t) h|^2 dt, \quad \text{pour tout } h \in \mathcal{H}.$$

On en déduit l'existence de u d'après un résultat de [1].

Nous ignorons s'il y a unicité sous les conditions du théorème. Il est évidemment facile de donner des conditions supplémentaires suffisantes pour assurer l'unicité, par exemple :

$$\operatorname{Re}(A_2(t) u, u) \leq |A_1^{\frac{1}{2}}(t) u|^2 + c_3 |u|^2, \qquad u \in D_1(t).$$

On obtient alors des variantes de résultats donnés dans [2], [3], [4], [5], [6]. Tous ces auteurs supposent que le domaine de $A_1(t)$, ou celui de $A_1^{1/2}(t)$ est indépendant de t [7], ce qui n'est plus le cas ici. Des résultats de nature différente sont donnés dans [8].

2. On construit maintenant une classe d'opérateurs $A_1(t)$ donnant lieu à la première inégalité dans (III).

On donne un espace de Hilbert K (produit scalaire $((u, v))$, norme $\|u\|$) avec $K \subset H$ algébriquement et topologiquement, K dense dans H. On donne une famille de sous-espaces $V(t)$ *fermés* dans K, $V(t)$ dense dans H; on désigne par $P(t)$ le projecteur orthogonal (dans K) sur $V(t)$. On fait l'hypothèse :

(i) *pour tout* $k \in K$, $t \to P(t)k$ *est une fois continûment différentiable de* $[0, \mu]$ *dans* K (*fort*).

Pour tout $t \in [0, \mu]$ on donne $\mathcal{A}_1(t)$ opérateur linéaire continu dans luimême, avec

(ii) $\mathcal{A}_1(t)$ *est hermitien*, $t \to \mathcal{A}_1(t)k$ *est une fois continûment différentiable de* $[0, \mu]$ *dans* K *pour tout* $k \in K$, *et*

$$((\mathcal{A}_1(t)v, v)) \geq \delta \|v\|^2, \ \delta > 0, \ v \in V(t).$$

La forme $a_1(t; u, v) = ((\mathcal{A}_1(t) u, v))$, $u, v \in V(t)$, définit un opérateur $A_1(t)$ comme suit : on dira que $u \in D_1(t)$ si la forme semi-linéaire $v \to a_1(t; u, v)$ est continue sur $V(t)$ muni de la topologie induite par H. Alors

$$a_1(t; u, v) = (A_1(t)u, v),$$

ce qui définit $A_1(t)$ auto-adjoint; on montre alors que la première inégalité de (III) a lieu.

3. — Il serait intéressant d'obtenir des résultats du même type (existence et *unicité*) *sans hypothèse de différentiabilité sur les projecteurs* $P(t)$. Le seul (à notre connaissance) résultat dans ce sens, donné dans [7], suppose les $V(t)$ décroissants.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. L. Lions, *Comptes rendus*, **242**, 1955, p. 3028; *Ann. Inst. Fourier*, **7**, 1957, p. 144-182.

(2) I. M. Visik, *Mat. Sbornik*, **39**, 1956, p. 51-148.

(3) O. A. Ladyzenskaya, *Mat. Sbornik*, **39**, 1956, p. 491-524; **45**, 1958, p. 123-158.

(4) J. L. Lions, *Technical Report*, Univ. of Kansas, Lawrence, 1957, p. 1-101.

(5) F. Trèves, *Thèse*, Paris, 1958, (à paraître aux *Acta. Math.*).

(6) P. E. Sobolevsky, *Doklady*, **122**, 1958, p. 994-996.

(7) *Cf.* un résultat dans le cas où $D(A_1^{1/2}(t))$ dépend de t dans J. L. Lions, *Rendiconti Sem. Mat. e Fisico di Milano*, 1958. Dans P. E. Sobolevsky, *Doklady*, **123**, 1958, p. 984-987, cet Auteur suppose que $D(A_1^{\rho}(t))$, $0 < \rho < 1$, ne dépend pas de t; $(A_2 = 0)$.

(8) Foias-Gussi-Poenaru, *Doklady*, **119**, 1958, p. 884-887.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une classe d'opérateurs différentiels.* Note (*) de M. **Jaak Peetre**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Dans cette Note nous étendrons une partie des résultats de Hörmander (1), pour les opérateurs différentiels invariants par les translations dans un espace vectoriel réel, au cas d'une classe d'opérateurs plus riche, dont l'introduction est motivée par les travaux de Hörmander (2) et Malgrange (3). Les démonstrations complètes (assez techniques mais en principe simples) sont publiées ailleurs.

1. *Notations.* — Soit X un espace vectoriel réel à n dimensions. Soit Ξ son dual réel. Pour tout nombre réel s, désignons par $\mathcal{H}^s$ l'espace de distributions caractérisé par la propriété : $f \in \mathcal{H}^s$ si et seulement si $(1 + |\xi|^2)^{s/2} \hat{f}(\xi) \in L^2(\Xi)$ ($\hat{f}$, la transformée de Fourier de f). On désignera la norme naturelle de $\mathcal{H}^s$ par $f \to \|f\|_s$. Soit $\mathcal{J}$ la classe des opérateurs différentiels invariants par les translations. P étant un opérateur différentiel quelconque, disons que P est zéro au point $x \in X$, si Pf est zéro au point x pour toute $f \in \mathcal{E}$. Il existe un et un seul opérateur $P_x \in \mathcal{J}$ tel que la différence $P - P_x$ soit zéro au point x. Désignons par $\mathcal{J}^+$ la classe des opérateurs différentiels P tels que tous les opérateurs P_x soient également forts [au sens de Hörmander (1)]. Notons que la classe $\mathcal{J}^+$ contient les opérateurs elliptiques, les opérateurs paraboliques ainsi que les opérateurs du type de Schrödinger.

2. *Le théorème principal :*

Proposition 1. — *Soit* $s \geq 0$. *Alors,* $\varphi \in \mathcal{D}$ *et* $f \in \mathcal{D}$ *entraîne*

$$\|\varphi f\|_s \leq \sup|\varphi| . \|f\|_s + C_{s,\varphi} \|f\|_{\rho(s)}$$

$[\rho(s) = \sup(s-1, 0)]$ *où* $C_{s,\varphi}$ *est une constante qui dépend de* φ *et* s *mais pas de* f.

Proposition 2. — *Soit* $s \geq 0$. *Soit* $M \in \mathcal{J}$ *et* $N \in \mathcal{J}$ *et supposons que* M *soit plus fort que* N. *Alors, si* $f \in \mathcal{D}$ *a son support contenu dans la boule* $|x| \leq r$, *on a*

$$\|Nf\|_s \leq C_r \|Mf\|_s + C_{r,s} \|Mf\|_{\rho(s)},$$

où $C_r (C_{r,s})$ *est une constante qui dépend de* r (*de* r *et* s), *mais pas de* f.

Soit maintenant $P \in \mathcal{J}^+$. Soit $M \in \mathcal{J}$ également fort qu'un des P_x. On peut alors écrire $P = \sum a^j M_j$ où les a^j sont des fonctions indéfiniment différentiables, et les M_j des opérateurs dans $\mathcal{J}$ moins forts que M. En appliquant les propositions ci-dessus à la différence $P - P_x$, on obtient la

PROPOSITION 3. — *Pour tout $x \in X$, il existe un nombre réel r_0 tel que, pour $s \leqq 0$ et $r < r_0$, et toute $f \in \mathcal{D}$ dont le support est contenu dans la boule $|x| \leqq r$, on ait*

$$\| Mf \|_s \leqq C_r \| Pf \|_s + C_{r,s} \| Mf \|_{\rho(s)},$$

où $C_r (C_{r,s})$ est une constante (autre que dans la proposition 2) *qui dépend de r (de r et s), mais pas de f.*

En utilisant par exemple la régularisation ou une méthode de Nirenberg ([4]), on démontre le théorème suivant.

THÉORÈME 1. — *Tout $x \in X$ admet un voisinage ouvert $\mathcal{O}_x$ tel que, si $f \in \mathcal{D}'$ a son support contenu dans $\mathcal{O}_x$, alors $Pf \in \mathcal{H}^s$ implique $Mf \in \mathcal{H}^s$.*

Remarque. — Ce théorème permet d'étendre la plupart des résultats du chapitre 2 de Hörmander ([1]) au cas de la classe $\mathcal{J}^+$.

3. *Autres applications.* — En utilisant la proposition II.1.5. de Malgrange ([3]), on retrouve le résultat suivant essentiellement dû à Hörmander ([2]) et Malgrange ([3]).

THÉORÈME 2. — *Pour que* P *soit hypoelliptique, il faut et il suffit que* M *soit hypoelliptique.*

Soit $\mathcal{J}^+_{\mathcal{B}}$ la sous-classe de $\mathcal{J}^+$ telle que $P \in \mathcal{J}^+_{\mathcal{B}}$ si, et seulement si $P\mathcal{B} \subset \mathcal{B}$ et que l'équivalence entre les P_x soit uniforme.

THÉORÈME 3. — *Soit $P \in \mathcal{J}^+_{\mathcal{B}}$ hypoelliptique. Alors, $f \in \bigcup_s \mathcal{H}^s$ et $Pf \in \mathcal{H}^s$* entraîne $Mf \in \mathcal{H}^s$.

En particulier, si $s = 0$, on obtient le

THÉORÈME 4. — *Soit $P \in \mathcal{J}^+_{\mathcal{B}}$ hypoelliptique. Alors,* P *admet une et une seule réalisation fermée dans l'espace hilbertien* $L^2(X)$ [au sens de Višik ([5]) et Hörmander ([1])].

Ce théorème contient un résultat antérieur de Browder ([6]) dans le cas elliptique.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) *Acta Math.*, 94, 1955, p. 161-248.

([2]) *Comm. Pure Appl. Math.*, 11, 1958, p. 197-218.

([3]) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, 1957, p. 283-306.

([4]) *Comm. Pure Appl. Math.*, 8, 1955, p. 648-674.

([5]) *Trudy Moskov. Mat. Obšč.*, 1, 1952, p. 187-246.

([6]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 526.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations intégrales aux deux limites variables.* Note de M. **Michel Ghermanesco**, présentée par M. Henri Villat.

Les équations intégrales aux deux limites variables, telles que

$$\varphi(x) - \lambda \int_{\theta(x)}^{x} K(x, s)\,\varphi(s)\,ds = \begin{cases} 0, \\ f(x), \end{cases} \tag{1}$$

avec $K(x, y)$, $\theta(x)$, $f(x)$ données, ne satisfont pas à la théorie classique de Volterra en ce qui concerne au moins l'ensemble des solutions, qui ne se réduit pas à une seule fonction, comme certains procédés de résolution semblent l'indiquer. Elles ont, en général, un caractère fonctionnel, leur ensemble de solutions dépendant d'une certaine fonction arbitraire, tel l'exemple le plus simple, signalé par C. Popovici

$$\int_{-x}^{x} \varphi(s)\,ds = f(x), \tag{2}$$

qui exige $f(x)$ impaire et dont l'ensemble de solutions dépend d'une fonction impaire arbitraire, ce qu'on obtient facilement en dérivant les deux membres de (2).

Pour commencer, nous avons étudié le cas où la fonction donnée $\theta(x)$ est n-périodique, c'est-à-dire

$$\theta_n(x) = x, \qquad \theta_1 = \theta, \qquad \theta_n = \theta(\theta_{n-1}),$$

pour lequel nous avons obtenu le résultat suivant :

Toute solution de l'équation intégrale aux deux limites variables (1), *dans laquelle* $\theta(x)$ *est n-périodique, tandis que les fonctions figurant dans l'équation sont supposées être fonctionnellement continues par rapport à l'argument fonctionnel* $\theta(x)$, {*c'est-à-dire, satisfont aux conditions*

$$F(\theta_k) = F[\theta(\theta_{k-1})]\}, \tag{3}$$

se trouve parmi les solutions communes aux équations du type classique de Volterra

$$\varphi(x) - \lambda \int_0^x [K(x, s) - \alpha_k^{n-1} K(\theta_{n-1}(x), s)]\,\varphi(s)\,ds = \Phi_k(x), \tag{4}$$

où $\Phi_k(x)$ *est une solution arbitraire de l'équation fonctionnelle* (*avec* $\alpha_k^n = 1$)

$$\Phi_k(x) + \alpha_k \Phi_k(\theta) + \ldots + \alpha_k^{n-1} \Phi_k(\theta_{n-1}) = 0, \tag{5}$$

les n fonctions $\Phi_k(2)$, $k = 1, 2, \ldots, n$, *pouvant s'exprimer à l'aide d'une seule d'entre elles.* On a $\theta_k = \theta(\theta_{k-1})$.

Réciproquement, toute solution commune aux équations intégrales (4), *avec* (5), *satisfait aussi à* (1).

La démonstration en est très simple : on peut écrire l'équation intégrale (1) sous la forme

$$\varphi(x) - \lambda \int_0^x \mathrm{K}(x, s)\varphi(s)\, ds + \lambda \int_0^{\theta} \mathrm{K}(x, s)\,\varphi(s)\, ds = 0,$$

dont on déduit, en itérant par rapport à $\theta(x)$,

$$\varphi(\theta_k) - \lambda \int_0^{\theta_k} \mathrm{K}(\theta_k, s)\,\varphi(s)\, ds + \lambda \int_0^{\theta_{k+1}} \mathrm{K}(\theta_k, s)\,\varphi(s)\, ds = 0.$$

En multipliant ces équations respectivement par 1, α_k, α_k^2, et en ajoutant les relations ainsi obtenues, on arrive à (5), après avoir noté par $\Phi_k(x)$ le premier membre de (4).

L'ensemble des solutions de l'équation fonctionnelle (5) a été donné dans une Note antérieure (2).

Un exemple curieux correspond au cas

$$\theta(x) = -x, \qquad n = 2, \qquad \mathrm{K}(x, y) = \cos y + \operatorname{cotg} y,$$

l'ensemble des solutions dérivables de l'équation intégrale

$$\varphi(x) = \lambda \int_{-x}^{x} (\cos s + \operatorname{cotg} s)\,\varphi(s)\, ds$$

est donné par $\varphi(x) = \sin^{2m-1} x$, avec m entier et $2\lambda = 2m - 1$.

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 119.
(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1593 et 244, 1957, p. 543.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la décomposition spectrale en opérateurs propres des opérateurs linéaires dans les espaces nucléaires* (1). Note (*) de M. **Ciprian Foiaş**, présentée par M. Jean Leray.

On caractérise les opérateurs d'un espace nucléaire qui ont des décompositions en opérateurs propres. On étudie ces décompositions. On donne la décomposition simultanée de plusieurs opérateurs d'un certain type et quelques théorèmes sur cette décomposition, en étroite liaison avec le formalisme de Dirac (2).

1. Soit $\mathcal{E}$ un espace nucléaire (3), $\mathcal{E}^\star$ l'espace vectoriel des formes antilinéaires $(\langle x^\star | \lambda x\rangle = \bar{\lambda}\langle x^\star | x\rangle)$ continues sur $\mathcal{E}$, muni de la topologie de la convergence uniforme sur les ensembles bornés de $\mathcal{E}$. Supposons que $\mathcal{E}$ soit de type dénombrable et que $\mathcal{E} \subset \mathcal{E}^\star$ de sorte que $\langle x | x\rangle > 0$ et $\|x\| = \sqrt{\langle x | x\rangle}$

soit continue sur $\mathcal{E}$. Les espaces $\mathcal{D}$, $\mathcal{E}$, et $\mathcal{S}$ de L. Schwartz constituent des exemples de tels espaces. Soit $\mathcal{H}$ l'espace hilbertien complété de $\mathcal{E}$ par $\|x\|$. Alors $\mathcal{E}\subset\mathcal{H}\subset\mathcal{E}^\star$ et $\mathcal{E}$ est dense dans $\mathcal{E}^\star$. Nous considérons les opérateurs A linéaires et continus de $\mathcal{E}$, qui ont un prolongement continu (noté toujours A) dans $\mathcal{E}^\star$. Les opérateurs réels ($\langle Ax \mid y\rangle = \langle x \mid Ay\rangle$) en sont des exemples. Un opérateur $\chi\in\mathcal{L}(\mathcal{E};\mathcal{E}^\star)$ est un opérateur propre de A si $\langle \chi x \mid x\rangle > 0$ pour tout $x\in\mathcal{E}$ et $A\chi=\chi A = z\chi$ pour un certain nombre complexe z. On dit que $\{\chi(t), T, \mu\}$ est une décomposition suivant les opérateurs propres (d. o. p.) des $A_1, A_2, \ldots, A_n$, de $\mathcal{E}$, à support T, s'il existe une fonction $\chi(t)\in\mathcal{L}(\mathcal{E};\mathcal{E}^\star)$ à valeurs opérateurs propres des $A_1, \ldots, A_n$ et une mesure μ positive régulière sur T, telle que

$$\langle x \mid y\rangle = \int_T \langle \chi(t)x \mid y\rangle \, d\mu(t).$$

On convient d'identifier $\{\chi, T, \mu\}$ et $\{\chi', T', \mu'\}$ si $T=T'$ et si

$$g(t)\chi(t)=g'(t)\chi'(t),$$

ν — p. p. où $\nu=\sup(\mu, \mu')$ et $\mu=g\nu$, $\mu'=g'\nu$. Pour un opérateur A, on désignera par A_0 le plus petit prolongement fermé de A (considéré dans $\mathcal{E}\subset\mathcal{H}$) dans $\mathcal{H}$.

2. Nous pouvons maintenant énoncer les résultats suivants :

Théorème 1. — *$\mathcal{E}$ admet une d. o. p. de A, $\{\chi(z), R^2, \mu\}$, telle que*

$$A\chi(z)=\chi(z)A=z\chi(z), \qquad \textit{où} \quad z=t_1+it_2,$$

si et seulement si A_0 est sous-normal.

On peut préciser ce fait par le

Théorème 2. — *$\mathcal{E}$ admet une d. o. p. de A, $\{\chi(t), R^1, \mu\}$, telle que*

$$A\chi(t)=\chi(t)A=t\chi(t)$$

si et seulement si A est réel ([4]).

Dans tout ce numéro, il s'agit de telles décompositions, où A est réel.

Propriété 1. — *$\mathcal{E}$ admet une seule d. o. p. de A si et seulement si A_0 est un opérateur maximal symétrique.*

Dans ce cas on a aussi la

Propriété 2. — *On a*

$$\langle x \mid y\rangle = \int_{R_1} \langle \chi_c(t)x \mid y\rangle \, d\mu_c(t) + \sum_n \langle \chi_d(t_n)x \mid y\rangle,$$

où $\{\chi_d(t_n)\}$ est un système, au plus dénombrable, de projections orthogonales de $\mathcal{H}$, $\mu_c(\{t\})=0$ pour tout $t\in R^1$ et $\mathcal{H}\cap(\chi_c(t)\mathcal{E})=(0)$.

Le support de la mesure μ_c est le *spectre continu* de A ; l'ensemble $\{t_n\}$ forme le *spectre discret* de A. Si A_0 est autoadjoint (hypermaximum), alors ces

ensembles coïncident avec leurs correspondants au sens de la théorie des espaces hilbertiens.

PROPRIÉTÉ 3. — *S'il existe un intervalle* $(a, b) \subset R^1$ *dont aucun point n'est valeur propre de* A *dans* $\mathcal{E}^\star$, *alors* A_0 *est autoadjoint.*

On peut préciser cette propriété. Par exemple si A_0 est maximal symétrique il suffit de savoir qu'il existe un nombre z_0 qui n'est pas valeur propre de A dans $\mathcal{E}^\star$ pour déduire que A_0 est autoadjoint.

3. Soient $A_1, A_2, \ldots, A_n$, n opérateurs réels n'ayant pas $\lambda = \pm i$ comme valeurs propres dans $\mathcal{E}^\star$. Nous appelons « *observables* » de tels opérateurs. Alors on a le

THÉORÈME 3. — $\mathcal{E}$ *admet une d. o. p.* $\{\chi(t_1, \ldots, t_n), R^n, \mu\}$ *de* $A_1, A_2, \ldots, A_n$ *et une seule telle que* $A_j\chi(t_1, \ldots, t_n) = \chi(t_1, \ldots, t_n) A_j = t_j\chi(t_1, \ldots, t_n)$, $j = 1, 2, \ldots, n$, $(t_1, \ldots, t_n) \in R^n$.

Si $A_1, A_2, \ldots, A_l$ sont à spectre discret et $A_l + 1, \ldots, A_n$ à spectre continu, alors

$$\langle x | y \rangle = \sum_{t_1^{(n_1)}, \ldots, t_l^{(n_l)}} \int_{R^{n-l}} \cdots \int \langle \chi(t_1^{(n_1)}, \ldots, t_l^{(n_l)}, t_{l+1}, \ldots, t_n) x | y \rangle \, d\mu(t_{l+1}, \ldots, t_n).$$

On dit que le système $A_1, A_2, \ldots, A_n$ est *complet* si l'espace des vecteurs propres simultanés correspondant à un système $(t_1, t_2, \ldots, t_n)$ est unidimensionnel. Dans ce cas on a $\chi(t_1, t_2, \ldots, t_n)x = \overline{\langle e^\star(t_1, t_2, \ldots, t_n) | x \rangle} e^\star(t_1, \ldots, t_n)$ où $e^\star(t_1, t_2, \ldots, t_n) \in \mathcal{E}^\star$. On peut toujours trouver une représentation de $\mathcal{E}$, $A_1, A_1, \ldots, A_n$ dans un espace nucléaire de fonctions définies dans R^n, telle que (dans le deuxième cas par exemple)

$$e^\star(t_1^{(n_1)}, t_2^{(n_2)}, \ldots, t_l^{(n_l)}, t_{l+1}, t_{l+2}, \ldots, t_n) \to \delta_{t_1^{(n_1)} t_1} \delta_{t_2^{(n_2)} t_2} \cdots \delta_{t_l^{(n_l)} t_l} \delta(t_{l+1} - \tau_{l+1}) \ldots \delta(t_n - \tau_n),$$

où δ_{st} est le symbole de Kronecker, tandis que $\delta(t - \tau)$ est la fonction de Dirac. Un opérateur A de $\mathcal{E}$ est fonction de $A_1, A_2, \ldots, A_n$ s'il existe une fonction $A(t_1, t_2, \ldots, t_n)$ telle que

$$A\chi(t_1, t_2, \ldots, t_n) = \chi(t_1, t_2, \ldots, t_n) A = A(t_1, t_2, \ldots, t_n) \chi(t_1, t_2, \ldots, t_n).$$

On a les propriétés suivantes.

PROPRIÉTÉ 4. — *Si* $A_1, A_2, \ldots, A_n$ *est complet, tout opérateur de* $\mathcal{E}$ *qui commute avec* $A_1, A_2, \ldots, A_n$ *est une fonction de* $A_1, A_2, \ldots, A_n$.

PROPRIÉTÉ 5. — *Un opérateur* A *de* $\mathcal{E}$ *commute avec tous les opérateurs* (*bornés dans* $\mathcal{H}$) *de* $\mathcal{E}$ *dans* $\mathcal{H}$, *qui commutent avec* $A_1, A_2, \ldots, A_n$, *si et seulement si* A *est fonction de* $A_1, A_2, \ldots, A_n$.

On voit de cette manière que le formalisme de Dirac [*voir* (2)] peut être justifié par l'introduction de la notion d'espace nucléaire. On a un résultat plus édifiant :

THÉORÈME 4. — *Si* $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ *et* $P_1, P_2, \ldots, P_n$ *sont des « observables » vérifiant les conditions quantiques fondamentales et si* $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ *est un*

système complet, alors il existe une représentation continue de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{S}$, représentation unitaire de $\mathcal{H}$ sur $L^2(R^n)$, telle que $Q_j \to q_j$ et $P_j \to -i(\partial/\partial q_j)$.

4. Le cas d'un espace hilbertien de type dénombrable quelconque entre aussi dans ces considérations. En effet, si $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sont n opérateurs autoadjoints de $\mathcal{H}$ dont les mesures spectrales commutent, on a le suivant

Théorème 5. — *Il existe dans $\mathcal{H}$ un sous-espace partout dense $\mathcal{E}$, muni d'une topologie d'espace nucléaire, tel que les conditions imposées au* n° 1 *à $\mathcal{E} \subset \mathcal{H} \subset \mathcal{E}^*$ soient remplies et que $A_1, A_2, \ldots, A_n$ soient « observables ». Si $A_1, A_2, \ldots, A_n$ est de multiplicité égale à* 1 *dans $\mathcal{H}$ alors $A_1, A_2, \ldots, A_n$ est un système complet dans $\mathcal{E}$.*

De cette manière, les résultats du n° 3 s'appliquent aussi dans ce cas-ci. On obtient les théorèmes de J. von Neumann sur les relations de commutativité des fonctions des opérateurs autoadjoints. Le cas d'un seul opérateur sous-normal de $\mathcal{H}$ peut être aussi ramené aux conditions du n° 1.

(*) Séance du 19 janvier 1959.

(1) Un résultat préliminaire a été déjà publié dans *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3147. Dans les démonstrations on utilise les résultats de la Note antérieure, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 904.

(2) P. A. M. Dirac, *The principles of Quantum Mecanics*, Oxford, 3e éd., 1947, chap. I-III.

(3) En ce qui concerne les espaces nucléaires *voir* Grothendieck, *Ann. Inst. Fourier*, 4, 1952, p. 73-112.

(4) Le fait que la condition du théorème 1 est suffisante a été déjà mis en évidence sous une forme différente par F. E. Browder, *Amer. J. Math.*, 80, n° 2, 1958. Pour le cas des opérateurs réels, *voir* (1).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Extension de la différentielle d'Hadamard-Fréchet aux applications entre deux espaces vectoriels* L. Note (*) de Mme **Susana Fernández Long de Foglio**, présentée par M. Maurice Fréchet.

La théorie de la différentielle, au sens de M. Hadamard, des fonctions numériques de variables numériques, a été étendue aux applications entre deux espaces abstraits, d'abord par M. Fréchet (1), puis par MM. Ky-Fan (2) et Balanzat (3) en considérant des espaces vectoriels, dont la topologie était définie par l'intermédiaire d'une distance.

Nous nous proposons d'étendre encore cette théorie au cas des applications entre deux espaces vectoriels qui sont, topologiquement, des espaces L (4) et, naturellement, avec la condition de continuité des opérations vectorielles.

Définition 1. — *Une application $x = g(\lambda)$, où λ est un nombre réel et x est un point d'un espace* L *vectoriel* E, *est dite différentiable au point λ_0 s'il existe*

$g'(\lambda_0) \in \mathrm{E}$ *tel que*

$$\frac{g(\lambda_0+\Delta\lambda)-g(\lambda_0)}{\Delta\lambda}=g'(\lambda_0)+\mu(\Delta\lambda),$$

avec la condition que pour toute suite $\Delta\lambda_n$ *telle que* $\lim\limits_{n\to\infty}\Delta\lambda_n=0$, *on ait* $\lim\limits_{n\to\infty}(\mu\,\Delta\lambda_n)=0$.

DÉFINITION 2. — *Une application* $y=f(x)$, *où* x *et* y *appartiennent respectivement à deux espaces* L *vectoriels* E *et* F, *est différentiable au point* x_0 *s'il existe une application linéaire et continue (la différentielle au point* x_0), $y=\mathrm{U}(x)$ *telle que, quelle que soit l'application* $x=g(\lambda)$, λ *réel, différentiable en* λ_0, *avec* $x_0=g(\lambda_0)$, *l'application* $\Phi(\lambda)=f[g(\lambda)]$ *soit différentiable et* $\Phi'(\lambda_0)=\mathrm{U}[g'(\lambda_0)]$.

La différentielle est unique et la différentielle d'une combinaison linéaire est la combinaison linéaire des différentielles.

On a aussi les théorèmes suivants :

THÉORÈME 1. — *Si, dans l'espace* L *vectoriel* E *chaque point possède un système fondamental dénombrable de voisinages, toute application différentiable de* E *dans un espace vectoriel* L *quelconque est continue.*

Dans le cas général où E est un espace L vectoriel quelconque, le théorème est faux. Pour démontrer ceci, nous avons construit un espace L vectoriel dont les points sont les suites de nombres réels $(x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots)$, dont tous les éléments, sauf un nombre fini, sont nuls. La limite $\mathrm{X}=\lim\limits_{m\to\infty}\mathrm{X}^m$, est définie par la double condition :

a. $\lim\limits_{m\to\infty}x_n^m=x_n$;

b. On peut déterminer deux nombres n_0 et h tels que pour $n\geqq n_0$ et m quelconque, on ait $|x_n^m|\leqq h$.

Nous avons pu construire dans cet espace une fonction différentiable non continue. En conséquence, nous ajouterons la condition de continuité à la définition de la différentiabilité.

THÉORÈME 2. — *Soient* $y=f(x)$, $z=g(y)$, *où* x, y, z *appartiennent à trois espaces* L *vectoriels, deux applications différentiables,* $\mathrm{U}(x)$ *et* $\mathrm{V}(y)$ *leurs différentielles respectives. L'application* $z=\mathrm{F}(x)=g[f(x)]$ *est différentiable et sa différentielle* $\mathrm{W}(x)$ *est égale à* $\mathrm{V}[\mathrm{U}(x)]$.

La théorie peut s'étendre aux applications de plusieurs variables $y=f(x_1, \ldots, x_n)$ en considérant l'application $y=f(\mathrm{X})$ où X est un point de l'espace produit des n espaces des variables $x_1, \ldots, x_n$. On a

THÉORÈME 3. — *Si* $y=f(x_1, \ldots, x_n)$ *est différentiable au point* $(a_1, \ldots, a_n)$, *les applications* $y=f_i(x_i)=f(a_1, \ldots, x_i, \ldots, a_n)$ *sont différentiables au point* $x_i=a_i$.

Nous appellerons différentielles partielles de f les différentielles des applications $f_i(x_i)$ et l'on a le résultat suivant :

THÉORÈME 4. — *La différentielle d'une application de plusieurs variables est égale à la somme de toutes ses différentielles partielles, tant dans les cas où les variables sont indépendantes que dans le cas où elles dépendent d'autres variables.*

Notre définition comprend comme cas particuliers, les définitions de Ky-Fan (2) et Balanzat (3).

A. Michal et M. Fréchet (5) ont généralisé la théorie de la différentielle, au sens de Stolz, aux applications entre deux groupes topologiques abéliens. Si la topologie de ces groupes peut être exprimée par l'intermédiaire des suites convergentes, toutes application différentiable au sens de A. Michal et M. Fréchet l'est aussi au sens établi dans cette Note. La réciproque n'est pas vraie, même pas dans le cas des espaces métriques (4).

(*) Séance du 26 janvier 1959.

(1) *J. Math. pures et appl.*, 16, 1937, p. 233-250.

(2) *J. Math. pures et appl.*, 21, 1942, p. 289-369.

(3) *Mathematicæ Nothæ*, 9, 1949, p. 29-51.

(4) Kuratowski, *Topologie*, 1, § 14. Dans ces espaces la condition $\overline{\overline{A}} = \overline{A}$, peut ne pas être vérifiée.

(5) *Portugaliae Mathematicae*, 7, 1948, p. 59-72.

CALCUL DES VARIATIONS. — *Caractère local élémentaire d'une surface* S, *paramétrique ou généralisée extrême, qui rend minima une intégrale double variationnelle.* Note de M. **Laurent C. Young**, présentée par M. Jean Leray.

1. Nous conservons les hypothèses et les définitions de la Note précédente, en particulier l'hypothèse de la régularité. L'existence du plan tangent y a été traitée, nous démontrerons sa *continuité* et nous indiquerons les conséquences principales, de ce résultat et des méthodes qui y conduisent, pour le calcul des variations, et en particulier, pour le problème d'aire minima de Plateau.

[Dans la démonstration, esquissée précédemment, de l'existence du plan tangent T, nous avions d'abord défini T par l'intermédiaire d'une certaine suite $\{r_n\}$, en laissant entrevoir qu'on écarte, par un raisonnement par l'absurde, le cas où une seconde suite conduirait à un plan différent T'. Ce raisonnement aurait été le même que celui qui nous fournira la continuité de T, sauf qu'on aurait utilisé, à la place de l'inélité (2.3) ci-dessous, une certaine égalité correspondante.]

2. En prenant pour origine un second point O', intérieur à S et proche de O, posons $f'(x, J) = f(x + x', J) - x'J$, où x' est le vecteur OO'; la fonction f' remplira encore nos hypothèses, et S sera encore une solution du problème de minimum correspondant. En nous servant de f', nous obtiendrons des fonctions A', A'* d'une variable r', qui seront analogues aux fonctions A, A* de r. Pour r donné et x' suffisamment petit, on vérifie sans peine, lorsque $r' = r$, une inégalité de la forme

$A' \leqq (1+\varepsilon) A$, donc que $A'^{*} \leqq 2A^{*}$. Par conséquent, pour $r' \leqq r$, on aura

(2.1) $$A'^{*} \leqq 2A^{*} + O(r'^{\alpha}),$$

d'où l'on déduit facilement la relation

(2.2) $$\limsup_{x'=0} \left(\lim_{r'=0} A'^{*}\right) \leqq 2 \lim_{r=0} A^{*}.$$

Désignons maintenant par Q (T) l'aire finslérienne de la section de Q par le plan arbitraire T′. En choisissant pour T′ une limite quelconque du plan tangent de S au point O′ lorsque O′ tend vers O, on déduit de (2.2) l'inégalité

(2.3) $$Q(T') \leqq 2k Q(T).$$

Cette dernière devra donc rester valable sous une forme transformée

(2.4) $$\overline{Q}(T') \leqq 2k \overline{Q}(T),$$

lorsqu'on prend pour intégrand la fonction $\bar{f}(x, J) = f(x, J) - aJ$, où a est un point intérieur à Q. La nouvelle aire finslérienne s'évaluera par la fonction $f_0(J) - aJ$, le nouveau corps convexe $\overline{Q}$ se réduira à la translation de Q par le vecteur $-a$.

Désignons maintenant par J un bivecteur non-nul parallèle à T ; par b le point-frontière de Q où le plan d'appui est parallèle à T ; et par J′ l'aire orientée de la section de Q par le plan parallèle à T′ qui passe par le point b. En faisant tendre a vers b, on remarque que le côté droit de (2.4) tend vers zéro et il vient $f_0(J') - bJ' < 0$, c'est-à-dire

(2.5) $$f_0(J') \leqq f_0(J) + b(J' - J),$$

puisque $f_0(J) = bJ$. Or la régularité exige que (2.5) se réduise à une égalité et que J′ soit proportionnel à J, donc que l'aire orientée de la section de Q définissant J′ s'annule, c'est-à-dire que $T' = \pm T$. En outre le signe + est seul possible, car dans le cas contraire, l'inégalité (2.4), qui est maintenant homogène, donnerait

$$f_0(-J) \leqq 2k f_0(J) - (2k+1) aJ;$$

donc, contrairement aux hypothèses sur l'intégrand f, on trouverait, pour notre bivecteur J non nul, $f_0(-J) \leqq -(1/2) f_0(J)$, en choisissant $a = [2k + (1/2)]b/(2k+1)$ de façon que

$$(2k+1) aJ = \left(2k + \frac{1}{2}\right) bJ = \left(2k + \frac{1}{2}\right) f_0(J).$$

3. En se servant du résultat démontré, on pourra vérifier qu'au voisinage d'un point intérieur O, la surface S se compose d'un nombre fini k

de disques topologiques, et que ces derniers peuvent se mettre sous la forme

$$x_3 = f_n(x_1, x_2) \qquad (n = 1, 2, \ldots, k),$$

où x_1, x_2, x_3 représentent un choix local du système de coordonnées cartésiennes, et où les f_n sont des fonctions, continues et à dérivées partielles continues, qui remplissent la condition $f_{n+1} \geqq f_n$. En outre, chacun des disques en question, est lui-même, pour son bord, une surface qui rend minima notre intégrale double variationnelle.

Ces résultats s'étendent, sans changer de raisonnements, au cas un peu plus compliqué où O est un point-frontière de S, pourvu qu'il s'agisse d'un bord suffisamment élémentaire au voisinage de O. En particulier ce sera le cas, lorsque B tout entier est un « bord quasi polygonal », composé d'un nombre fini de polygones curvilignes disjoints, orientés et fermés, dont on suppose que les côtés sont des arcs deux fois différentiables, et que les angles ne s'annulent pas.

4. Dans le problème d'aire minima de Plateau, il s'ensuit que pour un tel bord, la solution se confond avec celle qu'on trouve dans les Mémoires classiques d'il y a un peu plus d'une vingtaine d'années : ces Mémoires se bornaient cependant aux surfaces dont la caractéristique d'Euler ne dépasse pas une constante fixe, donnée à l'avance, et c'est là une restriction topologique assez déplaisante que *nous pouvons enfin écarter*.

Par contre, pour un bord non quasi polygonal, notre solution « véritable » peut fort bien être distincte de la solution restreinte de ces Mémoires, même pour un bord se réduisant à une seule courbe de Jordan rectifiable : cela ressort d'un exemple dû à M. Fleming. Les deux solutions seront encore analytiques à l'intérieur.

5. Il est remarquable que, pour approfondir ainsi l'étude du minimum de l'aire ordinaire, il semble nécessaire d'utiliser des méthodes basées sur l'aire finslérienne. D'ailleurs nos méthodes, qui utilisent la théorie des surfaces généralisées, ont en quelque sorte interverti l'ordre historique. Il est maintenant plus facile de démontrer l'existence de la solution véritable, qui n'a naturellement pas besoin d'être unique, que de démontrer celle de la solution topologiquement restreinte, que nous avons étudiée ailleurs. Dans le cas général régulier, on démontre ensuite, pour la solution restreinte, tout comme pour la solution véritable, mais dans un cadre nécessitant des précautions, qu'elle possède à l'intérieur un caractère local élémentaire. Jusqu'ici, d'après les beaux travaux de MM. Sigalov, Danskin, Cesari, et les nôtres, pour le type du disque ou pour un type plus élevé, on avait seulement une solution restreinte, absolument continue au sens de Tonelli, et telle que son intégrale de Dirichlet converge.

GÉOMÉTRIE. — *Conditions necessaires et suffisantes pour qu'une variété soit un espace d'Einstein.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

On donne deux conditions nécessaires et suffisantes pour qu'une variété à n dimensions V_n soit un espace d'Einstein. La première est locale, la seconde suppose V_n close. Les résultats sont indépendants de la signature de la métrique $g_{\alpha\beta}$.

Notations. — Ce sont celles de M. Lichnerowicz [1].

Lemme. — *Si* $A_{\alpha\beta}$ *symétrique est de classe* C^1, *l'application* $\varphi_\alpha \to A_{\alpha\beta}\varphi^\beta$ *est un endomorphisme de l'espace des vecteurs fermés si et seulement si* $A_{\alpha\beta} = k.g_{\alpha\beta}$, *où* $k = \text{Cte}$.

La condition est manifestement suffisante, montrons qu'elle est nécessaire. Pour tout vecteur fermé φ_α, $A_{\alpha\beta}\varphi^\beta$ doit être fermé, c'est-à-dire

$$(1)\qquad (\nabla_\lambda A_{\alpha\beta} - \nabla_\beta A_{\alpha\lambda})\,\varphi^\alpha + (A_{\alpha\beta}\nabla_\lambda\varphi^\alpha - A_{\alpha\lambda}\nabla_\beta\varphi^\alpha) = 0.$$

Soit V^α un vecteur arbitraire en un point arbitraire $(x^\alpha)_0$ de V_n, prenons des coordonnées normales x^α en ce point et posons

$$U = \frac{1}{2}(V_\alpha x^\alpha)^2.$$

La fonction U ainsi définie localement est prolongeable en une fonction U' sur V_n tout entière. Le champ fermé $\varphi_\alpha = \partial_\alpha U'$ est tel que $(\varphi_\alpha)_0 = 0$ et $(\nabla_\beta\varphi_\alpha)_0 = V_\alpha V_\beta$; (1) donne alors

$$A_{\alpha\beta}V_\lambda V^\alpha = A_{\alpha\lambda}V_\beta V^\alpha, \qquad \text{soit} \quad A_{\alpha\beta}V^\alpha = kV_\beta,$$

or V_α est arbitraire, donc

$$A_{\alpha\beta} = k.g_{\alpha\beta}.$$

(1) devient

$$\varphi_\beta\,\partial_\lambda k = \varphi_\lambda\,\partial_\beta k$$

et comme φ_α est arbitraire $\partial_\lambda k = 0$, donc $k = \text{Cte}$.

Théorème 1. — V_n *de classe* C^4 *est un espace d'Einstein si et seulement si l'application* $\varphi_\alpha \to \nabla^\lambda\nabla_\lambda\varphi_\alpha$ *est un endomorphisme de l'espace des vecteurs fermés.*

$$(2)\qquad R^\alpha{}_\beta\varphi_\alpha = \nabla^\alpha\nabla_\beta\varphi_\alpha - \nabla_\beta(\nabla_\alpha\varphi^\alpha)$$

s'écrit, si φ_α est fermé, et si $R_{\alpha\beta} = k.g_{\alpha\beta}$:

$$k\varphi_\beta + \nabla_\beta(\nabla_\alpha\varphi^\alpha) = \nabla^\alpha\nabla_\alpha\varphi_\beta$$

$k.\varphi_\beta + \nabla_\beta(\nabla_\alpha\varphi^\alpha)$ étant fermé, $\nabla^\alpha\nabla_\alpha\varphi_\beta$ l'est aussi. La condition est donc nécessaire. Montrons qu'elle est suffisante.

Si φ_α étant fermé, $\nabla^\alpha \nabla_\alpha \varphi_\beta$ l'est aussi, (2) montre que $R^\alpha{}_\beta \varphi_\alpha$ est fermé. Comme φ_α est un vecteur fermé arbitraire le lemme montre que $R_{\alpha\beta} = k \cdot g_{\alpha\beta}$.

Théorème 2. — *Même théorème pour l'espace des vecteurs homologues à zéro.*

Même démonstration.

Théorème 3. — *V_n close, de classe C^4 est un espace d'Einstein si et seulement si l'application $\varphi_\alpha \to \nabla^\lambda \nabla_\lambda \varphi_\alpha$ est un endomorphisme de l'espace des vecteurs cofermés.*

En passant au revêtement orientable à deux feuillets, on peut supposer V_n orientable.

La condition est nécessaire :

Si φ_α est cofermé, (2) s'écrit

$$k \cdot \varphi_\beta = \nabla^\alpha \nabla_\beta \varphi_\alpha,$$

$\nabla^\alpha \nabla_\beta \varphi_\alpha$ est donc cofermé, et pour tout U de classe C^2,

$$\int_{V_n} \partial^\beta U \, \nabla^\alpha \nabla_\beta \varphi_\alpha \, dv = 0,$$

soit

$$\int_{V_n} \nabla^\alpha \partial^\beta U \, \nabla_\beta \varphi_\alpha \, dv = 0,$$

d'où

$$0 = \int_{V_n} \nabla^\beta \partial^\alpha U \, \nabla_\beta \varphi_\alpha \, dv = -\int_{V_n} \partial^\alpha U \, \nabla^\beta \nabla_\beta \varphi_\alpha \, dv,$$

$\nabla^\beta \nabla_\beta \varphi_\alpha$ est donc cofermé.

La condition est suffisante :

φ_α étant cofermé, supposons que $\nabla^\beta \nabla_\beta \varphi_\alpha$ le soit ; les calculs faits pour la condition nécessaire montrent que $\nabla^\beta \nabla_\alpha \varphi_\beta$ l'est aussi. Donc, d'après (2) $R^\alpha{}_\beta \varphi_\alpha$ est cofermé, et par suite, pour tout U :

$$\int_{V_n} R^\alpha{}_\beta \varphi_\alpha \partial^\beta U \, dv = 0.$$

Prenons en particulier $\varphi_\alpha = \nabla^\lambda F_{\lambda\alpha}$, où $F_{\lambda\alpha}$ est une 2-forme arbitraire. La formule de Stokes donne :

$$\int_{V_n} \nabla_\lambda (R_{\alpha\beta} \, \partial^\beta U) \, F^{\lambda\alpha} \, dv = 0. \tag{3}$$

Si $\psi_{\lambda\alpha}$ est une 2-forme arbitraire, posons [2]

$$F_{\lambda\alpha} = \psi_{\lambda\alpha} \psi^{\sigma\nu} \nabla_\sigma (R_{\nu\beta} \partial^\beta U).$$

(3) s'écrit alors

$$\int_{V_n} | \psi^{\lambda\alpha} \nabla_\lambda (R_{\alpha\beta} \partial^\beta U) |^2 \, dv = 0$$

et

$$\psi^{\lambda\alpha} \nabla_\lambda (R_{\alpha\beta} \partial^\beta U) = 0. \tag{4}$$

Comme $\psi_{\lambda\alpha}$ est arbitraire, $R_{\alpha\beta} \partial^\beta U$ est fermé, et cela pour tout U. Les théorèmes 1 et 2 entraînent alors $R_{\alpha\beta} = k \cdot g_{\alpha\beta}$.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Dunod, Paris.

(2) (4) ne peut se déduire immédiatement de (3) en métrique non elliptique.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'entraînement d'air par frottement sur une veine liquide cylindrique.* Note (*) de M. **Raymond F. Simonin**, présentée par M. Georges Darmois.

On a appelé longueur ou rayon capillaire la longueur $\lambda\sqrt{A/\rho}$, sphère capillaire la sphère de rayon λ et pression de Laplace ou Laplacienne, la différence ΔP des pressions rencontrées quand on passe d'une face à l'autre au point M d'une surface de séparation liquide-gaz, et qui est égale au double produit par la constante capillaire A de la courbure moyenne en M. On voit :

1° que la Laplacienne est nulle en chaque point du niveau général;

2° que la Laplacienne au zénith d'une bulle qui atteint le niveau général en faisant surface, ou Laplacienne initiale détermine entièrement la bulle car sa Laplacienne y est identique à celle du même point à l'instant de sa génération.

On a vu qu'on pouvait calculer le rapport limite du débit d'air entraîné $q_a = f.v_a = (\nu - n)v_a$ avec $v_a = (4/3)\pi\lambda^3$ au débit d'eau entraînante $q_e = \nu v_e$ avec $v_e = 2\pi\lambda^3$ en appliquant à l'écoulement sans frottement des deux fluides le principe de la conservation de l'énergie superficielle.

Le grain d'énergie superficielle χ transporté sur un volume d'eau élémentaire v_e débité à la fréquence ν est restitué à la masse d'eau scindé en trois parties : 3/6, 2/6 et 1/6 pour former une bulle si la fréquence ν est suffisante. Le maximum du rapport γ est égal à 2/3 quand $f = \nu - 1$ et la fréquence aérolaire ν très grande. On a alors

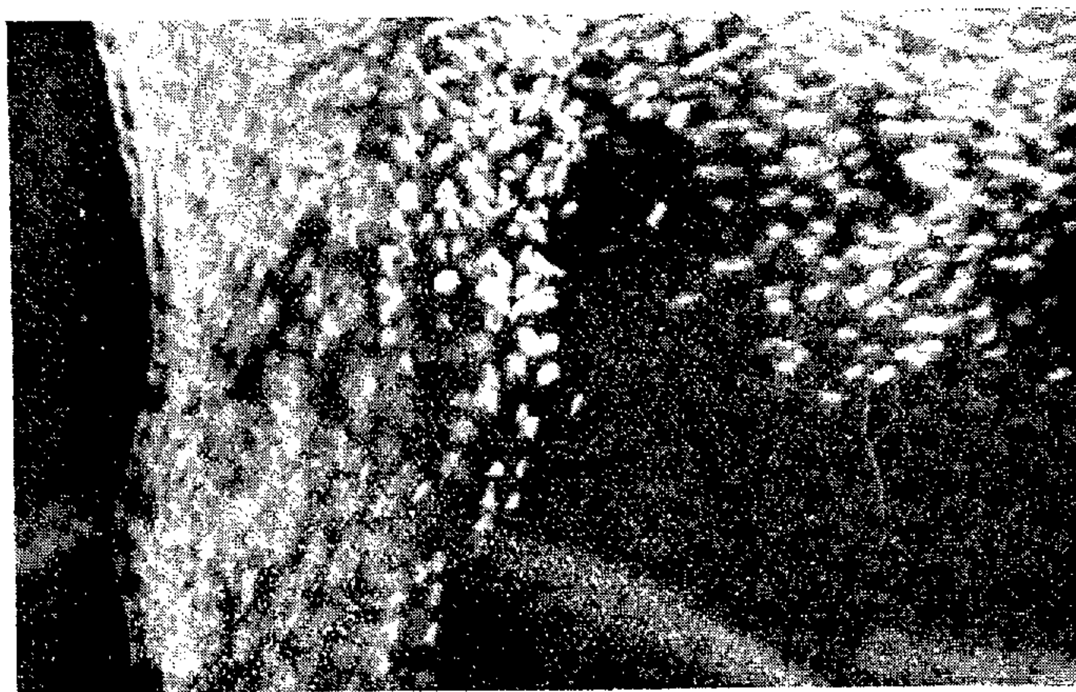
$$\gamma = \frac{\nu - 1}{\nu}\frac{v_a}{v_e} = \frac{v_a}{v_e}.$$

Ce rapport limite est donc le rapport du volume de la sphère de diamètre capillaire au volume du cylindre de diamètre et de hauteur égaux au diamètre de la sphère.

Si l'on admet que la restitution est indépendante de la forme du volume élémentaire v_e pourvu qu'il soit porteur d'un grain χ, le volume v_a étant celui de la sphère de rayon capillaire, le rapport γ qui a pour limite v_a/v_e sera maximum quand le volume transporteur du grain sera minimum : celui d'une goutte sphérique de rayon capillaire. On en déduit que dans l'entraînement d'air sans frottement, le débit d'air entraîné est au plus égal au débit d'eau entraînante.

Mais le rapport γ peut être augmenté d'une autre manière en fournissant

in situ au volume élémentaire d'air entraîné v_a un complément d'énergie superficielle à l'instant de sa génération, c'est-à-dire à l'instant où la courbure de la surface de séparation change de signe. Ce résultat peut être obtenu par diminution de la Laplacienne en utilisant l'énergie quadratique des molécules d'air entraînées par frottement dans la couche limite qui se forme autour de la veine libre suivant les lois semi-expérimentales de l'aérodynamique. Il suffira de soulever le périmètre orifice de l'ajutage générateur de la veine d'une hauteur L suffisante au-dessus du niveau général. En effet, quand la longueur de la veine libre était négligeable, la pression de l'air ambiant qui était $P_1 = B$ à l'intersection de la surface de la veine et de la zone sphérique libre devient $B + \rho x$ au parallèle d'impact.



ρx qui a son origine dans la tension de frottement de l'air sur la veine libre, représente la pression d'arrêt de l'air que donnerait un micromanomètre raccordé à un tube de Pitot disposé en un point du parallèle d'impact.

La Laplacienne qui était maximum à l'instant du changement de signe de la courbure avait pour valeur $\Delta P_M = B - (B + \rho Z_M) = -\rho Z_M = 2A/Rm$, devient avec intervention du frottement et au même instant, $\Delta P'_M = B + \rho x - (B + \rho Z'_M)$ ou $\rho x - \rho Z'_M = 2A/R'_m$ et l'on a $Z'_M < Z_M$ et $R'_m > R_m$ avec $(x - Z'_M) R'_m = 2A/\rho = 2\lambda^2$.

La surface de séparation qui était une zone sphérique reste de révolution. Mais la courbure moyenne au point M croît, comme la Laplacienne en ce point, c'est-à-dire avec sa distance à l'axe. Simultanément, décroît la pression d'arrêt ρh de l'air au point M, conformément à la loi de distribution de la vitesse quadratique à la pression B justiciable alors de mesures directes. A l'instant de la formation de la nouvelle surface libre, le volume d'air emprisonné à la pression B n'est plus $v_a = (4/3)\pi\lambda^3$ mais $v'_a > v_a$ du fait de la diminution de la courbure de la surface libre enveloppante et l'on a $v'_a = (4/3)\pi\lambda^3 k^3$, $k\lambda$ étant le rayon agrandi de la nouvelle cavité sphérique qui occlut l'air.

Un raisonnement identique à celui déjà exposé montre que lors de la ferme-

ture de la cavité sphérique sous l'effet de la tension superficielle, la bulle engendrée a un rayon $R_0 = kb$ et une Laplacienne

$$\Delta P_0 = \frac{2A}{kb} = \frac{2\sqrt{2}}{k}\,\frac{A}{\lambda} = \frac{2\sqrt{2}}{k}\,\rho\lambda.$$

Cette Laplacienne est alors la Laplacienne initiale de la bulle, celle-ci ayant la même valeur qu'à l'instant de la génération. Le rayon étant seul changé, la fréquence de génération des bulles pour les grandes vitesses de la veine, la fréquence aréolaire ν' est la même qu'antérieurement, mais le rapport γ' devient à la limite

$$\gamma' = \frac{v'_a}{v_e} = \frac{\frac{4}{3}\pi\lambda^3 k^3}{2\pi\lambda^3} = \gamma k^3.$$

Pour ν suffisante, et à la limite, on a $\gamma' = (2/3)\,k^3$, c'est-à-dire $k = [(3/2)\,\gamma']^{1/3}$ qui donne pour

$$R_0 = \frac{\left(\frac{3}{2}\gamma'\right)^{\frac{1}{3}}}{2^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{et} \qquad \Delta P_0 = \frac{2^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{3}{2}\gamma'\right)^{\frac{1}{3}}}\,\rho\lambda.$$

Les mesures effectuées par la méthode des deux compteurs, avec $j = 2$ mm ont donné les résultats suivants avec $L = 30$ mm.

Sous une charge $H = 10$ m d'eau, $\gamma' = 1$, soit $R_0 = 2,17$ mm et $\Delta P_0 = 6,5$ mm d'eau alors qu'on avait sous cette même charge $\gamma = 0,63$, soit $b = 1,89$ mm et $\Delta P_0 = 7,5$ mm d'eau avec $L = 0$ (écoulement sans frottement).

Avec $L = 30$ mm, $H = 20$ m, $\gamma' = 1,27$, $H = 30$ m, $\gamma' = 1,46$. Sous la charge fixe de 30 m, $\gamma' = 1,6$ pour $L = 100$ mm et $\gamma' = 2$ pour $L = 230$ mm.

Conformément à la théorie hydrodynamique et aux lois de l'aérodynamique, on trouve donc :

1° qu'à débit d'eau constant, γ' augmente avec la longueur libre de la veine;

2° qu'à longueur libre fixe, γ' augmente avec le débit d'eau.

Enfin l'observation et la photographie montrent bien que le diamètre initial des bulles d'un essaim augmente avec γ'.

Note annexe. — Pour la vérification expérimentale, on a choisi la photographie ci-jointe représentant les bulles d'un essaim qui s'approchent du niveau général. Le jet non visible a un rayon $j = 2$ mm sous une charge $H = 33$ m d'eau et une longueur libre de 43 cm. Le rapport des débits d'air entraîné et d'eau entraînante est $\gamma' = q_a/q_e = 2,6$.

On a choisi une bulle dont la vitesse ascensionnelle était faible devant la vitesse d'obturation (1/500e de seconde) de manière à apparaître sphérique sur le cliché. On a dessiné son contour circulaire sur un papier transparent, le diamètre mesuré de cette bulle est de 4,2 mm. L'échelle linéaire mesurée

de la photographie étant de 1,5, on trouve pour le diamètre réel de la bulle $D = 4,2 \times 1,5 = 6,3$ mm.

Le calcul théorique donnerait pour D la valeur $\Delta = 4,17 \times \sqrt[3]{2,6}$ c'est-à-dire $\Delta = 5,8$ mm soit une valeur approchée à 8 % près.

(*) Séance du 16 février 1959.

MÉCANIQUE DES FLUIDES APPLIQUÉE. — *Note sur la détermination de la courbe de résistance d'une maquette de navire à partir d'essais de remorquage sous tractions constantes.* Note (*) de M. **Robert-Jean Balquet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le Professeur M. A. Abkowitz ayant mis l'expérience de l'Institut de Technologie du Massachusset à notre disposition, nous avons pu achever en mai 1958 la construction, à l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, d'un bassin d'essai de 35 m utilisant un dispositif de remorquage sous traction constante.

Un appareillage électronique nous permettant d'enregistrer la vitesse de la maquette de façon pratiquement continue, l'étude théorique puis expérimentale de la loi d'accélération d'une carène sous traction constante nous a donné l'occasion de multiplier le nombre des relevés expérimentaux sans pour cela accroître le nombre des essais.

Nous indiquerons ici le principe de la méthode ainsi que les résultats qu'on peut en attendre.

Dans la Note suivante nous aborderons le développement d'un procédé de calcul de la résistance complémentaire de forme à partir des mêmes essais de remorquage sous tractions constantes.

Nous utiliserons les notations suivantes :

Soit M la masse d'une maquette de navire et R (V) sa résistance à la marche à une vitesse de remorquage V.

Soit T la valeur de la traction, constante au cours d'un remorquage, mais susceptible de prendre de gramme en gramme toutes les valeurs comprises entre 0 et 200 g-poids.

Soit μ (V) une masse d'eau fictive supposée entraînée par viscosité à la vitesse V de la carène et présentant la même inertie que la masse d'eau réelle μ_0 (V) qui constitue effectivement le sillage du modèle, sillage au sein duquel la répartition des vitesses ne nous est pas connue.

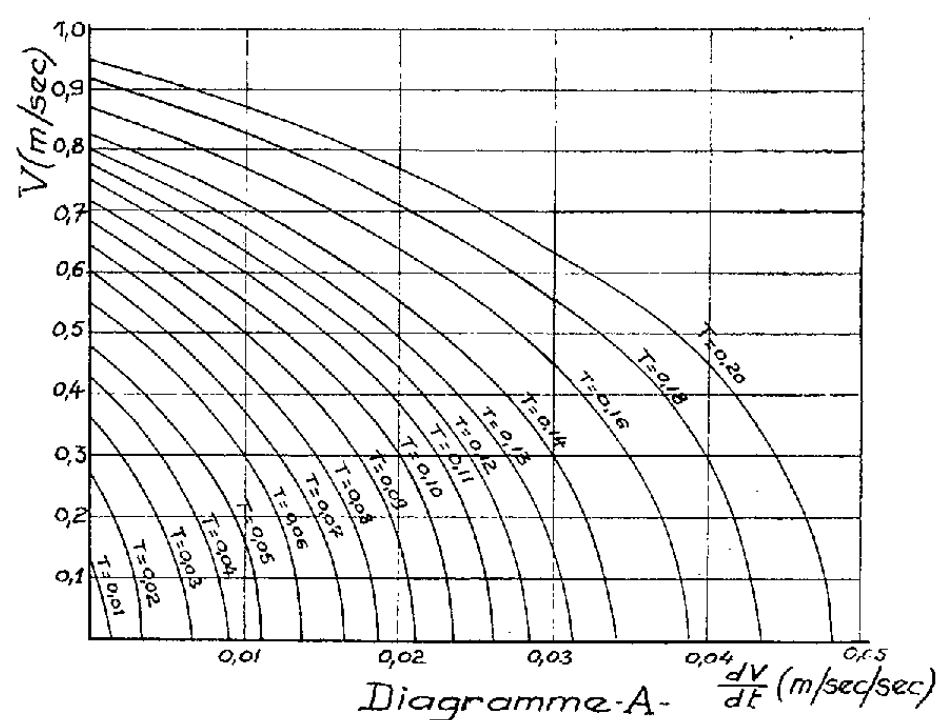
Soit m l'équivalent-masse du dispositif de remorquage, ramené à la vitesse V de la maquette.

Soit enfin $f(V) = aV + b$ la résultante des frottements mécaniques du dispositif de remorquage, frottements dont nous supposerons l'étalonnage

effectué une fois pour toutes et dont la variation a été reconnue expérimentalement linéaire.

L'application des théorèmes généraux de la mécanique rationnelle à l'ensemble des corps en mouvement conduit immédiatement à la relation :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{T - f(V) - R(V)}{m + M + \mu(V) + \frac{V}{2}\frac{d\mu(V)}{dV}}. \tag{1}$$



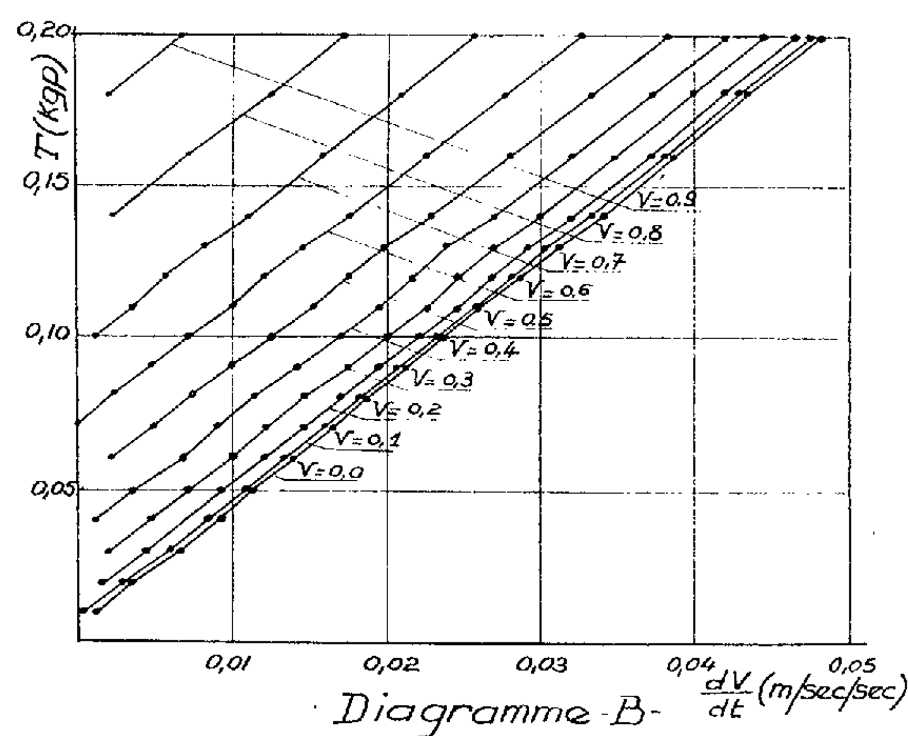


Fig. 1.

Nous obtenons ainsi les équations des courbes représentatives des variations de l'accélération dV/dt en fonction de la vitesse V (diagramme A), courbes qu'il est facile d'obtenir par des procédés numériques ou graphiques à partir des variations enregistrées de V en fonction du temps t pour chaque valeur T_i de la traction T.

Ainsi l'accélération dV/dt est-elle fonction des deux variables indépendantes V et T; par conséquent une dérivation partielle de T par rapport

à $d\mathrm{V}/dt$ (graphiquement par exemple) permet de définir les variations en fonction de V de

$$\mathrm{F}(\mathrm{V}) = m + \mathrm{M} + \mu(\mathrm{V}) + \frac{\mathrm{V}}{2}\frac{d\mu(\mathrm{V})}{d\mathrm{V}} = \frac{d\mathrm{T}}{d\left(\dfrac{d\mathrm{V}}{dt}\right)}. \tag{2}$$

On vérifie sur le diagramme B que les courbes représentatives de la traction T en fonction de l'accélération $d\mathrm{V}/dt$ pour chaque valeur V_i

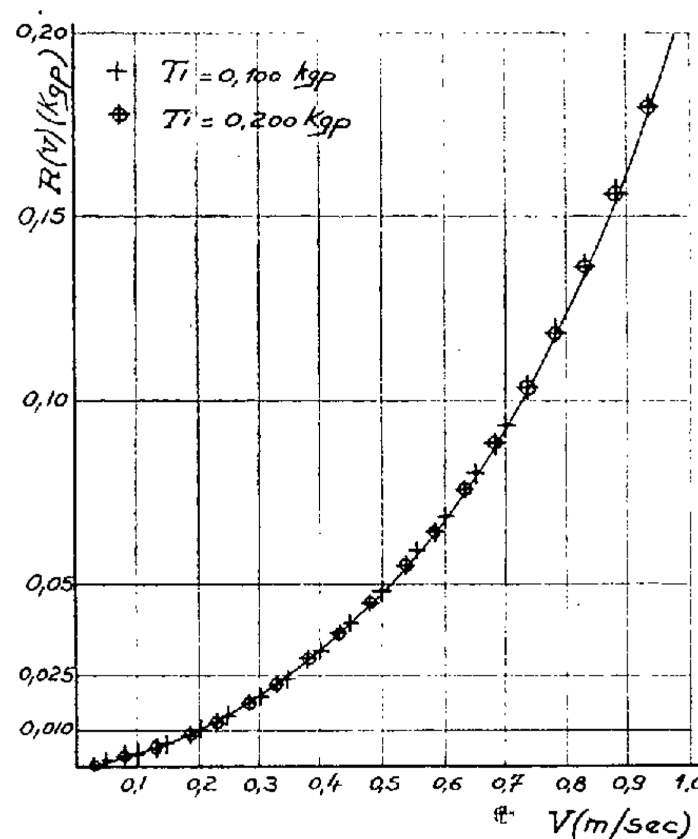


Fig. 2.

de la vitesse V sont bien les droites définies par la formule (1); ceci prouve encore que la quantité F (V) de l'expression (2) est uniquement fonction de la vitesse et que par conséquent les accélérations mises en jeu sont suffisamment faibles pour que le potentiel des accélérations puisse être négligé — ce qui se trouve implicitement admis dans le calcul.

La fonction F (V) étant ainsi déterminée, la résistance à la marche peut être calculée pour chaque valeur T_i de la traction T

$$\mathrm{R}(\mathrm{V}) = \mathrm{T}_i - f(\mathrm{V}) - \mathrm{F}(\mathrm{V})\left(\frac{d\mathrm{V}}{dt}\right)_{\mathrm{T}_i}. \tag{3}$$

Nous avons ainsi tracé (*fig.* 2) la courbe de résistance totale d'une maquette de navire marchand de 2,12 m et d'un déplacement sur lest de 38 kg-poids.

Remarque. — Lorsqu'il n'est pas nécessaire de disposer d'un grand nombre de relevés expérimentaux, une première approximation de la courbe de résistance peut être obtenue en extrapolant l'un quelconque des deux diagrammes A ou B jusqu'aux valeurs nulles de l'accélération.

La correction f (V) à apporter aux valeurs de la traction T peut être en

partie obtenue sur le diagramme B puisque l'ordonnée à l'origine de la droite ($V = 0$) fournit le terme de frottement statique b; il est intéressant de pouvoir déterminer b à l'instant précis des essais, ce terme s'étant révélé sensible aux conditions de l'expérience.

(*) Séance du 16 février 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Nombre de scalaires indépendants déterminés par des grandeurs tensorielles.* Note (*) de M. **Philippe Leruste**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit un certain nombre N de grandeurs tensorielles $T^{(i)} (i = 1, 2, \ldots, N)$ dont les composantes seront notées $C^{(i)}_{\alpha\beta\ldots}$.

Nous nous proposons de démontrer que le nombre de scalaires indépendants I que l'on peut former par multiplication contractée à partir de ces grandeurs tensorielles $T^{(i)}$ est donné par

$$I = \left(\sum_i n_i p_i\right) - k,$$

où

n_i est le nombre de composantes indépendantes qui détermine la grandeur $T^{(i)}$ soit par exemple :

pour un scalaire : $n = 1$;

pour un vecteur : $n = 4$;

pour un tenseur du second rang : $n = 16$;

pour un tenseur symétrique du second rang : $n = 10$;

p_i est égal à 1 si les coordonnées de $T^{(i)}$ sont réelles;

p_i est égal à 2 si les coordonnées de $T^{(i)}$ sont complexes;

k est déterminé par le nombre de directions *covariantes* que les $T^{(i)}$ permettent de définir. Plus précisément pour E_4 si avec les $T^{(i)}$ on peut définir :

a. au moins un repère complet, $u^{(1)}_{\alpha_1}, u^{(2)}_{\alpha_2}, u^{(3)}_{\alpha_3}, u^{(4)}_{\alpha_4}$: $k = 6$;

b. seulement deux directions de droite, $u^{(1)}_{\alpha_1}, u^{(2)}_{\alpha_2}$: $k = 5$;

c. seulement une direction de 2-plan, $u_{\alpha_1\alpha_2}$: $k = 4$;

d. seulement une direction de droite, u_α : $k = 3$;

e. aucune direction privilégiée : $k = 0$.

Démonstration. — Comme à partir d'un repère quelconque on peut toujours définir un repère orthonormé par la méthode d'orthogonalisation de Schwartz, nous n'utiliserons que de tels repères et en particulier nous supposerons que les vecteurs $u^{(j)}_{\alpha j}$ sont normés et orthogonaux entre eux.

Dans un repère quelconque une grandeur réelle $T^{(i)}$ est définie par la donnée de n_i composantes indépendantes. Une grandeur imaginaire $T^{(j)}$ peut toujours s'écrire $T^{(j)} = U^{(j)} + V^{(j)}$ où $U^{(j)}$ et $V^{(j)}$ sont des tenseurs réels. $T^{(j)}$ est alors

défini par les $2n_j$ composantes des tenseurs $U^{(j)}$ et $V^{(j)}$. Dans tous les cas le nombre des composantes indépendantes déterminant un tenseur $T^{(i)}$ est $n_i p_i$ avec la définition de p_i donnée au début.

a. Dans le cas où l'on peut former au moins un repère covariant complet $U = (u^{(1)}_{\alpha_1}, u^{(2)}_{\alpha_2}, u^{(3)}_{\alpha_3}, u^{(4)}_{\alpha_4})$ déterminé uniquement par les $T^{(i)}$, on peut, au lieu de se donner les quantités $C^{(i)}_{\alpha\beta\ldots}$ dans un repère quelconque :

1° définir la position du repère U par rapport aux axes initiaux. Un tel repère U est déterminé par six quantités indépendantes, auxquelles aucun scalaire ne saurait être attaché (en effet par changement du repère initial ces quantités varient toutes de façon arbitraire);

2° définir dans le repère U les composantes $\overline{C}^{(i)}_{\alpha\beta\ldots}$ des $T^{(i)}$. Il n'y a plus, parmi ces composantes, que $\left(\sum_i n_i p_i\right) - 6$ qui soient indépendantes, 6 ayant déjà servi à fixer le repère U. Or le repère U étant déterminé de façon covariante, les composantes des $T^{(i)}$ y sont des scalaires. D'ailleurs on peut écrire leur expression sous forme de produit tensoriel contracté, par exemple l'une d'elles :

$$C^{(i)}_{123} = C^{(i)}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} u^{(1)}_{\alpha_1} u^{(2)}_{\alpha_2} u^{(3)}_{\alpha_3}.$$

D'après le 2° dans le système U il y a $\left(\sum_i n_i p_i\right) - 6$ composantes (qui sont des scalaires) indépendantes. On a donc trouvé $\left(\sum_i n_i p_i\right) - 6$ scalaires indépendantes et, d'après le 1° on ne saurait attacher de scalaire aux six autres quantités indépendantes qui figurent dans les coordonnées $C^{(i)}_{\alpha\beta\ldots}$. Donc dans ce cas *a* où l'on peut définir un repère covariant U il y a $\left(\sum_i n_i p_i\right) - 6$ scalaires indépendants et pas plus.

b. Dans le cas où l'on peut définir *seulement* deux directions $u^{(1)}_{\alpha_1}$, $u^{(2)}_{\alpha_2}$, au lieu de se donner les quantités $C^{(i)}_{\alpha\beta\ldots}$ dans un repère quelconque, on peut :

1° définir la position des vecteurs $u^{(1)}_{\alpha_1}$, $u^{(2)}_{\alpha_2}$ par rapport au repère initial; un tel ensemble $u^{(1)}_{\alpha_1}$, $u^{(2)}_{\alpha_2}$ est déterminé par cinq paramètres indépendants auxquels, de même que précédemment, il ne saurait être attaché de scalaire. On complète par deux autres axes arbitraires $u^{(3)}_{\alpha_3}$, $u^{(4)}_{\alpha_4}$ pour former un repère V orthonormé;

2° définir, dans le repère V, les composantes $\overline{C}^{(i)}_{\alpha\beta\ldots}$. Il n'y a plus parmi celles-ci que $\left(\sum_i n_i p_i\right) - 5$ composantes indépendantes. Il faut démontrer que ces composantes sont encore des scalaires. Comme $u^{(1)}$ et $u^{(2)}$ sont définis de façon covariante il suffit de démontrer que ces composantes sont indépendantes de la position des axes $u^{(3)}$ et $u^{(4)}$. Pour cela on peut remarquer que si l'une d'elles C_x dépendait de cette position, alors l'équation $C_x = \lambda$ (par exemple), où λ est un nombre arbitraire mais fixe (zéro par exemple), permettrait de

définir de façon covariante une position des axes $u_{\alpha_3}^{(3)}$ et $u_{\alpha_4}^{(4)}$ c'est-à-dire une nouvelle direction covariante de E_4 ce qui est contraire à l'hypothèse *b*. Dans ce cas les composantes sont donc encore des scalaires et $\left(\sum_i n_i p_i\right) - 5$ d'entre eux sont indépendantes d'après le 2°. D'après le 1° aux cinq autres quantités indépendantes ne saurait être associé aucun scalaire. Il y a donc $\left(\sum n_i p_i\right) - 5$ scalaires indépendants dans le cas *b*.

Pour les autres cas un raisonnement analogue permettrait de trouver les valeurs de k données au début.

Nous n'avons utilisé que les repères orthonormés de E_4, on peut donc aussi considérer les grandeurs demi-tensorielles ou spineurs. En effet à un spineur sont attachés des éléments tensoriels qui le définissent. Le nombre des composantes indépendantes de ces tenseurs étant évidemment égal au nombre des composantes indépendantes du spineur, la règle du début s'étend automatiquement aux grandeurs spinorielles.

Exemples et applications. — *Tenseur du second rang symétrique.* — On peut définir un repère covariant de E_4 (celui des quatre vecteurs propres) d'où $I = (10 \times 1) - 6 = 4$. Les quatre scalaires trouvés sont les quatre valeurs propres du tenseur.

Spineur du premier ordre. — On peut définir un repère covariant de E_4. $I = (4 \times 2) - 6 = 2$. Les deux scalaires trouvés sont les deux invariants bien connus $\psi^+\psi$ et $\psi^+\gamma_5\psi$. (Nous n'avons pas fait ici la distinction entre scalaire et pseudo-scalaire, d'ailleurs le carré d'un pseudo-scalaire est un scalaire dans le cas où n'interviennent que des repères orthonormés.)

La présente règle peut être utilisée lorsqu'il s'agit d'écrire tous les couplages possibles entre différents champs ou dans la théorie lagrangienne des champs non linéaires se propageant dans un milieu homogène isotrope (1). Par exemple une fonction de Lagrange $\mathcal{L}$ ne contenant pas de dérivées du champ d'ordre supérieur à un et généralisant celle de Klein-Gordon dépend de ψ et $\partial_\mu\psi$ (ψ complexe). Il est facile de voir que : $n = 4 + 1$; $p = 2$; $k = 5$. Le nombre de scalaires dont $\mathcal{L}$ peut dépendre est donc 5 (1). Sous les mêmes conditions la généralisation du cas de Dirac conduit à 34 scalaires. D'autres considérations (invariance de jauge, équations du premier ordre, etc.) peuvent éliminer un certain nombre d'entre eux. De même la fonction de Lagrange la plus générale d'un champ de vecteurs réels A_μ dépend de 14 scalaires (y compris $\partial^\mu A_\mu$).

(*) Séance du 13 novembre 1957.

(1) Philippe Leruste, *Représentation lagrangienne d'un fluide parfait* (à paraître dans *Acta Phys. Pol.*).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Lagrangien d'une masse fluide relativiste libre.* Note (*) de MM. **Francis Halbwachs** et **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On applique le formalisme général précédemment décrit à un lagrangien quadratique contenant une énergie de rotation propre exprimée en variables d'Einstein-Kramers. On trouve comme moment angulaire une expression généralisant correctement l'expression classique.

De nombreux travaux récents sur les fluides à spin relativistes (1), (2), (3), (4), (5) représentent l'état local de ceux-ci au moyen d'un système de quatre vecteurs unitaires orthogonaux mobiles $b_\mu^{(\xi)}$ ($\xi = r, 4$; $r = 1, 2, 3$; $b_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} = \delta_{\mu\nu}$), l'un de ces vecteurs, $b_\mu^{(4)}$, étant colinéaire à la vitesse unitaire du courant local ($\dot{x}_\mu = icb_\mu^{(4)}$). Il peut être intéressant de considérer de tels fluides comme composés de particules libres supposées sans interaction et réparties de façon continue avec une densité ρ. Les variables $b_\mu^{(n)}$ décriront alors la rotation propre globale de chaque particule par la vitesse angulaire généralisée

$$\omega_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(b_\mu^{(\xi)} \dot{b}_\nu^{(\xi)} - b_\nu^{(\xi)} \dot{b}_\mu^{(\xi)}) \quad (4).$$

La particule doit alors être nécessairement considérée comme possédant une certaine extension. On pourra ainsi appliquer à une telle particule le formalisme général que nons avons proposé dans notre dernière Note (6).

Considérons par exemple une densité lagrangienne quadratique comportant outre le terme ordinaire d'énergie cinétique $\rho m_0 ic \sqrt{\dot{x}_\mu \dot{x}_\mu}$, une énergie de rotation propre que, par analogie avec l'énergie classique de rotation $T = (1/2) \rho I_{jk} \omega_j \omega_k$, on peut écrire $T = (1/4) \rho I_{\underset{\vee}{\alpha\beta}, \underset{\vee}{\mu\nu}} \omega_{\alpha\beta} \omega_{\mu\nu}$, le tenseur $I_{\underset{\vee}{\alpha\beta}, \underset{\vee}{\mu\nu}}$ antisymétrique par rapport à α et β, et μ et à ν, et symétrique par rapport aux couples $(\alpha\beta)$ et $(\mu\nu)$, généralisant le tenseur d'inertie classique. Nous le supposerons fonction des $b_\mu^{(\tau)}$, mais non de leurs dérivées. Nous poserons $M_{[\mu\nu]} = I_{\underset{\vee}{\alpha\beta}\underset{\vee}{\mu\nu}} \omega_{\alpha\beta}$. Le tenseur $M_{\mu\nu}$ généralise l'expression du moment cinétique classique. Notre lagrangien, construit à partir de considérations physiques, sera considéré comme correct si ce tenseur $M_{\mu\nu}$ se trouve coïncider avec le tenseur moment angulaire $S_{\mu\nu}$ qui intervient dans les équations de Weyssenhoff. Si l'on ajoute au lagrangien deux conditions de Lagrange qui assurent la conservation de la matière ($\dot{\rho} = 0$) et l'orthonormalité de $b_\mu^{(\xi)}$, on a la densité lagrangienne :

$$\mathcal{L} = \rho_i m_0 c \sqrt{\dot{x}_\mu \dot{x}_\mu} + \frac{1}{4} \rho M_{\mu\nu} \omega_{\mu\nu} + \rho \dot{x}_\mu \partial_\mu S + (\lambda_{\mu\nu} b_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} - \delta_{\mu\nu}),$$

$\partial_\mu S$ et $\lambda_{\mu\nu} = \lambda_{\nu\mu}$ étant des multiplicateurs de Lagrange. Nous avons déjà signalé les propriétés hydrodynamiques de ce fluide (8).

On passe alors au lagrangien particulaire en divisant par ρ et en supprimant le terme en $\partial_\mu S$ devenu inutile ce qui donne

$$\boxed{L = im_0 c\sqrt{\dot{x}_\mu \dot{x}_\mu} + \frac{1}{4} I_{\alpha\beta\mu\nu} b_\alpha^{(\xi)} \dot{b}_\beta^{(\xi)} b_\mu^{(\eta)} \dot{b}_\nu^{(\eta)} + \lambda_{\mu\nu}\left(b_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} - \delta_{\mu\nu}\right)}$$

avec

$$b_\mu^{(4)} = \frac{1}{ic}\dot{x}_\mu, \qquad \dot{b}_\mu^{(r)} = \frac{1}{ic}\ddot{x}_\mu.$$

On trouve immédiatement :

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_\mu} = m_0 \dot{x}_\mu - \frac{1}{2c^2} M_{\mu\nu} \ddot{x}_\nu + \frac{2}{c^2}\lambda_{\mu\nu}\dot{x}_\nu,$$

$$\frac{\partial L}{\partial \ddot{x}_r} = \frac{1}{2c^2} M_{\mu\nu}\dot{x}_\nu, \qquad \frac{\partial L}{\partial \dot{b}_\mu^{(r)}} = -\frac{1}{2} M_{\mu\nu} b_\mu^{(r)}.$$

D'où, en appliquant les formules de notre dernière Note (6) (cas du lagrangien contenant $\ddot{x}_\mu$) :

$$G_\mu = m_0 \dot{x}_\mu - \frac{1}{2c^2}\left(4\lambda_{\mu\nu} + \dot{M}_{\mu\nu}\right)\dot{x}_\nu - \frac{1}{c^2} M_{\mu\nu}\ddot{x}_\nu,$$

$$S_{\mu\nu} = \left(-\frac{1}{2} b_\mu^{(r)} M_{\nu\lambda} b_\lambda^{(r)} + \frac{1}{2} b_\nu^{(r)} M_{\mu\lambda} b_\lambda^{(r)} - \frac{\dot{x}_\mu}{2c^2} M_{\mu\lambda}\dot{x}_\mu + \frac{\dot{x}_\nu}{2c^2} M_{\mu\lambda}\dot{x}_\lambda\right).$$

D'où, en tenant compte de la relation d'orthonormalité

$$S_{\nu\mu} = \left(-\frac{1}{2} M_{\nu\lambda}\delta_{\mu\lambda} + \frac{1}{2} M_{\mu\lambda}\delta_{\nu\lambda}\right) = M_{\mu\nu}.$$

Le moment angulaire introduit par nos hypothèses physiques coïncide donc bien avec celui que définit notre formalisme et le lagrangien choisi représente convenablement la dynamique de la toupie relativiste isolée générale, c'est-à-dire le mouvement global de la goutte fluide relativiste en rotation étudiée par Bohm et l'un de nous (7).

Ce procédé permet évidemment d'étudier la toupie soumise à un champ extérieur par l'introduction d'un terme d'énergie potentielle. Il permet également de particulariser le mouvement en introduisant par exemple la condition de Frenkel $M_{\mu\nu}\dot{x}_\nu = 0$ qui donne la dynamique étudiée par Weyssenhoff (9).

Pour cela nous supposerons que le tenseur d'inertie a toutes ses composantes de temps nulles dans le système propre : $I_{\underset{\vee}{\alpha}\beta\underset{\vee}{\mu}\nu}\dot{x}_\nu = 0$ soit, en introduisant un coefficient de Lagrange $a_{\mu[\alpha\beta]}$:

$$\boxed{\begin{aligned} L = {} & im_0 c\sqrt{\dot{x}_\mu \dot{x}_\mu} + \frac{1}{4} I_{\underset{\vee}{\alpha}\beta\underset{\vee}{\mu}\nu} b_\alpha^{(r)} \dot{b}_\beta^{(r)} b_\mu^{(s)} \dot{b}_\nu^{(s)} \\ & + \lambda_{\mu\nu}\left(b_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} - \delta_{\mu\nu}\right) + \left(a_{\nu\alpha\beta}\dot{x}_\mu - a_{\mu\alpha\beta}\dot{x}_\nu\right) I_{\underset{\vee}{\alpha}\beta\underset{\vee}{\mu}\nu}. \end{aligned}}$$

Nous avons supprimé dans le second terme les termes en $b_\mu^{(r)}\dot{b}_\nu^{(4)}$, qui sont nuls, ce qui permet d'appliquer la forme plus simple que prend notre méthode

lorsque les $\ddot{x}_\mu$ n'apparaissent pas. Le calcul donne alors

$$G_\mu = m_0 \dot{x}_\mu + 2 a_{\nu\alpha\beta} I_{\underset{\vee}{\mu}\nu\underset{\vee}{\alpha}\beta} - \frac{2}{c^2} \lambda_{\mu\nu} \dot{x}_\nu,$$

$$S_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left(- M_{\nu\lambda} b_\lambda^{(r)} b_\mu^{(r)} + M_{\mu\lambda} b_\lambda^{(r)} b_\nu^{(r)} \right),$$

ce qui, en tenant compte de la condition d'orthonormalité et de la condition de Frenkel fournit, bien $S_{\mu\nu} = M_{\mu\nu}$.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) AYMARD, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 885, 1100 et 1198.

(2) UNAL et VIGIER, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1785 et 1890.

(3) TAKABAYASI et VIGIER, *Prog. Theor. Phys.*, **18**, 1957, p. 573.

(4) HALBWACHS, *Théorie des fluides à spin relativistes*, Gauthier-Villars.

(5) HALBWACHS, HILLION et VIGIER, *Nuov. Cim.*, **10**, 1958, p. 817.

(6) HALBWACHS et VIGIER, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 934.

(7) BOHM et VIGIER, *Phys. Rev.*, **109**, 1958, p. 1882.

(8) Lettre à paraître au *Nuovo Cimento*.

(9) WEYSSENHOFF, *Acta Phys. Pol.*, **9**, 1947, p. 8.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude de la vitesse unitaire en chaque point d'une masse fluide relativiste en rotation.* Note de M. **MAURICE KLÉMAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

En introduisant un quadrèdre mobile le long d'une ligne de courant, on peut donner de la vitesse en chaque point une expression où le terme dû à la déformation est particularisé. Le reste de l'expression de la vitesse est classique.

1. D. Bohm et J. P. Vigier (1) ont montré qu'on peut décrire une masse fluide relativiste à l'aide de quantités globales comme l'impulsion totale et de points particuliers (centre de masse, centre de densité de matière), le mouvement de l'un par rapport à l'autre donnant une idée du mouvement moyen total de tout le fluide. En imposant différents types de conditions (liant le centre de matière et le centre de masse, par exemple) on décrit de cette manière différents types de mouvements globaux. La Note présente se propose de définir au centre de masse une rotation instantanée qui permettra de la même façon de décrire un mouvement d'ensemble. En jouant sur le nombre de degrés de liberté de notre définition, on essaiera par la suite de fixer cette rotation instantanée de façon à étudier différentes classes de mouvements moyens.

2. Dans une Note précédente (2), l'étude d'un fluide relativiste donné par son tenseur énergie-impulsion symétrique $T_{\mu\nu}$ nous avait montré qu'une des lignes de courant (axe central) était rectiligne, parcourue d'un

mouvement uniforme de vitesse $u_\nu = G_\nu/M_0$. C'était le lieu des centres de masse au sens de Bohm et Vigier [1]. Puis nous avions vu que la distance de tout point M de coordonnées $\{Y_\alpha\}$ à l'axe central était donné par le vecteur R_ν :

$$M_0^2 R_\nu = \mathfrak{M}_{\mu\nu} G_\mu \quad (c = 1), \qquad G_\mu = \int T_{\mu 0}\, dv,$$

$$\mathfrak{M}_{\mu\nu} = \int [(x_\mu - Y_\mu) T_{\nu 0} - (x_\nu - Y_\nu) T_{\mu 0}]\, dv.$$

Nous nous attachons maintenant à étudier la vitesse unitaire de $M(v_\mu v_\mu = -1)$ en repérant M dans un quadrèdre mobile se déplaçant le long de l'axe central et ne dépendant que du temps propre τ de son sommet C. Il y a évidemment une infinité de telles familles de quadrèdres. En effet, si l'on appelle $b_\mu^{(\xi)}$ la $\mu^{\text{ième}}$ projection (sur les axes fixes) du $\xi^{\text{ième}}$ vecteur de base de ce quadrèdre, il suffit de se donner *a priori* 16 fonctions arbitraires de τ, $b_\mu^\xi(\tau)$ satisfaisant aux 10 relations $b_\mu^{(\xi)}\, b_\mu^{(\eta)} = \delta_{\xi\eta}$ (par la suite nous utilisons la métrique euclidienne de l'espace-temps de Minkowski). $\dot{b}_\mu^{(\xi)}$ désignant la dérivée lagrangienne de $b_\mu^{(\xi)}$, c'est-à-dire la projection en axes fixes de $\dot{\vec{b}}^{(\xi)}$, on notera par $\omega_{\xi\eta}$ la projection sur $\vec{b}^{(\eta)}$ de $\dot{\vec{b}}^{(\xi)}$. Il est facile de voir que $\omega_{\xi\eta}$ est antisymétrique et que l'on a

$$\omega_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\dot{b}_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)} - b_\mu^{(\xi)} \dot{b}_\nu^{(\xi)}) = \dot{b}_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)}.$$

Les variables $\omega_{\mu\nu}$, qui généralisent les vitesses angulaires classiques, ont été utilisées par Takabayasi [3], Aymard [4], Vigier [5], etc.

3. Si nous voulons étudier par la méthode indiquée la vitesse unitaire en chaque point M d'une ligne de courant (l) où le temps propre sera désigné par τ_0, il faut se donner une fonction arbitraire $\tau_0 = f(\tau)$, telle qu'à un quadrèdre de l'axe central corresponde un point M et un seul de (l). On supposera la fonction $f(\tau)$ monotone dans tout l'intervalle d'existence de τ, et prenant toutes les valeurs de τ_0, de telle sorte qu'on parcourt toute la ligne (l) lorsque τ varie tout le long de l'axe central.

Posant alors $\overrightarrow{CM} = \vec{K} = K_\mu \vec{I}^\mu$, où $\vec{I}^\mu$ désigne les vecteurs de base du repère fixe, on a

$$\vec{M} = \vec{C} + \overrightarrow{CM}, \qquad \frac{d\vec{M}}{d\tau} = \frac{d\vec{C}}{d\tau} + \frac{d\overrightarrow{CM}}{d\tau},$$

$$\frac{d\vec{M}}{d\tau} = \frac{d\vec{M}}{d\tau_0}\frac{d\tau_0}{d\tau} = v_\mu \vec{I}_\mu \frac{d\tau_0}{d\tau},$$

$$\frac{d\vec{C}}{d\tau} = u_\mu \vec{I}_\mu, \qquad \frac{d\overrightarrow{CM}}{d\tau} = \frac{d}{d\tau}(K_\mu \vec{I}_\mu).$$

Nous noterons par le signe prime les projections en axes mobiles. On a ainsi

$$K_\mu = K'_\xi\, b^{(\xi)}_\mu, \qquad K'_\xi = b^{(\xi)}_\mu K_\mu.$$

En utilisant ces expressions dans le calcul de $d\overrightarrow{CM}/d\tau$, il vient

$$\frac{d\overrightarrow{CM}}{d\tau} = \left(\omega_{\mu\nu} K_\nu + b^{(\xi)}_\mu \frac{dK'_\xi}{d\tau}\right)\vec{I}_\mu.$$

On en tire alors l'expression de la vitesse v_μ,

$$\frac{d\tau_0}{d\tau} v_\mu = u_\mu + \omega_{\mu\nu} K_\nu + b^{(\xi)}_\mu \frac{dK'_\xi}{d\tau}.$$

Au second membre, les deux premiers termes sont classiques. Le dernier terme est dû à la déformation du corps relativiste en cours du mouvement. Remarquons que $dK'_\xi/d\tau$ n'est pas la projection sur les axes mobiles de $dK_\xi/d\tau$, mais la dérivée de la projection de $\vec{K}$ sur ces mêmes axes.

4. Il est intéressant de se demander dans quel cas de mouvement le terme $b^{(\xi)}_\mu$ $(dK'_\xi/d\tau)$ disparaît.

En prenant la dérivée lagrangienne de K'_ξ sous la forme $K'_\xi = b^{(\xi)}_\alpha K_\alpha$, on trouve facilement

$$\frac{dK'_\xi}{d\tau} b^{(\xi)}_\mu = \omega_{\alpha\mu} K_\alpha + \frac{dK_\mu}{d\tau}.$$

La condition d'annulation du dernier terme est donc $dK_\mu/d\tau = \omega_{\mu\nu} K_\nu$, qui signifie que du point C toutes les vitesses $dK_\mu/d\tau$ apparaissent comme celle d'un solide tournant autour de C. D'ailleurs les lignes de courant sont cylindriques, ce qui se voit en choisissant $d\tau_0/d\tau$ de façon que $K_\mu = -R_\mu$. On a dans ce cas.

$$\omega_{\mu\nu} R_\nu = \frac{dR_\mu}{d\tau} = \frac{d\tau_0}{d\tau} v_\mu - u_\mu.$$

La condition $u_\mu\ (dR_\mu/d\tau) = 0$ conduit à $d\tau/d\tau_0 = -u_\alpha v_\alpha$. La condition $u_\mu R_\mu = 0$ conduit à $v_\mu R_\mu = R_\mu\ (dR_\mu/d\tau) = 0$. L'expression de la vitesse ne comprend alors que des termes classiques. On vérifie d'ailleurs que, dans chaque hyperplan perpendiculaire à G_μ, la distance d'univers de deux points du corps reste constante.

Dans cette Note nous avons étudié une rotation instantanée autour du centre de masse. Mais il est bien évident qu'on peut faire une étude analogue autour d'autres points particuliers de la masse fluide. Nous nous proposons, dans une publication ultérieure de l'étudier autour du centre de matière [1].

[1] D. Bohm et J. P. Vigier, *Phys. Rev.*, 109, n° 6, 1958.

(2) M. KLÉMAN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1718 et 1831.
(3) T. TAKABAYASI et J. V. VIGIER, *Prog. Theor. Phys. Japan*, 18, 1957; BURAN CAHIT UNAL et J. P. VIGIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1785.
(4) AYMARD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3133.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un système d'équations d'ondes non linéaires décrivant un modèle particule-champ de spin* o *et* $\hbar$. Note de M. **GÉRARD PETIAU**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaires décrivant simultanément un corpuscule et le champ créé par le corpuscule source, les dégénérescences linéaires de la théorie étant soit les équations d'ondes du corpuscule de spin o, soit celles du corpuscule de spin $\hbar$.

Nous avons développé une théorie générale non linéaire des particules à spin dans laquelle les fonctions d'ondes sont des spineurs qui, dans le cas particulier des solutions du type ondes planes, s'expriment par des fonctions elliptiques ou hyperelliptiques. Parmi les différents modèles admis par cette théorie un cas intéressant unifie les modèles linéaires de champ ou corpuscule de spin $\hbar$ et de champ ou corpuscule de spin o. La Mécanique ondulatoire non linéaire nous permet ici d'obtenir une théorie où les concepts de corpuscule et de champ créé par le corpuscule-source sont étroitement unis en un être global.

Le modèle que nous allons étudier ici caractérise l'être corpuscule-champ par un invariant I, un vecteur J^μ et un tenseur antisymétrique du second ordre $F^{\mu\nu} = -F^{\nu\mu}$. Ces trois grandeurs suivant notre théorie générale sont liées par le système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre, non linéaire

$$(1)\qquad \begin{cases} \partial_\mu J_\nu - \partial_\nu J_\mu = \varkappa_1 I F_{\mu\nu}, \\ \partial_\nu F^{\mu\nu} = \varkappa_2 I J^\mu, \qquad \partial_\mu I = \varkappa_3 F_{\mu\nu} J^\nu. \end{cases}$$

$\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ sont trois constantes réelles.

Pour $\varkappa_2 \neq 0$, (1) entraîne $\partial_\mu J^\mu = 0$.

Pour $\varkappa_3 = 0$, $I = I_0 = \text{Cte}$, le système (1) se ramène aux équations usuelles de la théorie du spin $\hbar$ (méson vectoriel ou photon),

$$\partial_\mu J_\nu - \partial_\nu J_\mu = (\varkappa_1 I_0) F_{\mu\nu}, \qquad \partial_\nu F^{\mu\nu} = (\varkappa_2 I_0) J^\mu$$

sous la condition $\varkappa_1 \varkappa_2 > 0$.

Pour $\varkappa_1 = 0$, $J^\mu = j^\mu = \text{Cte}$, $V_\mu = F_{\mu\nu} j^\nu$ et I décrivent un corpuscule de spin o par les équations

$$\partial_\mu I = \varkappa_3 V_\mu, \qquad \partial_\mu V^\mu = \varkappa_2 (j_\mu j^\mu) I$$

sous la condition $\varkappa_2 \varkappa_3 (j_\mu j^\mu) < 0$.

Pour $\varkappa_2 = 0$, $F^{\mu\nu} = f^{\mu\nu} = \text{Cte}$, $S^\mu = f^{\mu\nu} J_\nu$ et I décrivent un corpuscule

de spin o par

$$\partial_\mu I = \varkappa_3 S_\mu, \qquad \partial_\mu S^\mu = \varkappa_1 (f^{(\mu\nu)} f_{(\mu\nu)}) I$$

sous la condition $\varkappa_1 \varkappa_3 f^{(\mu\nu)} f_{(\mu\nu)} < 0$.

Dans le système (1), on peut, en conservant la nature tensorielle de $F^{\mu\nu}$, remplacer J^μ et I par un pseudovecteur J^*_μ et un pseudoinvariant I^*. Dans les dégénérescences ci-dessus, la particule de spin o est alors du type dit pseudoscalaire.

Dans le cas général le système (1) admettra des solutions du type ondes planes. Nous obtiendrons celles-ci en introduisant la variable

$$u = K_\mu x^\mu = Kct - (\vec{K}.\vec{x}) \qquad \text{avec} \quad K_\mu K^\mu = K^2 - \vec{K}^2 = K_0^2$$

dépendant d'un vecteur K_μ arbitraire. Nous représenterons alors la fonction d'ondes par les fonctions

$$J^\mu = J^\mu(u) = j^\mu \varphi_1(u), \qquad F^{\mu\nu} = F^{\mu\nu}(u) = f^{\mu\nu} \varphi_2(u), \qquad I = I(u) = I_0 \varphi_3(u).$$

j^μ, $f^{\mu\nu}$, I_0 sont des constantes. La substitution de ces expressions dans le système (1) donne pour déterminer φ_1, φ_2, φ_3 un système différentiel qu'on peut écrire

$$\varphi'_1 = \varepsilon_1 \varphi_2 \varphi_3, \qquad \varphi'_2 = \varepsilon_2 \varphi_1 \varphi_3, \qquad \varphi'_3 = \varepsilon_3 \varphi_1 \varphi_2$$

avec

$$\varepsilon_i = +1, \qquad \varepsilon_j = \varepsilon_k = -1 \qquad (i, j, k = 1, 2, 3).$$

Les solutions de ce système s'expriment au moyen des fonctions elliptiques de Jacobi par

$$\varphi_i = \lambda_1 \operatorname{sn}\left(\lambda_2 u + \xi_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \qquad \varphi_j = \lambda_1 \operatorname{cn}\left(\lambda_2 u + \xi_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \qquad \varphi_k = \lambda_2 \operatorname{dn}\left(\lambda_2 u + \xi_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)$$

avec les conditions $0 < \lambda_1 < \lambda_2$,

$$\varphi_i^2 = \lambda_1^2 - \varphi_j^2 = \lambda_2^2 - \varphi_k^2 \qquad \text{et si } \xi_0 = 0, \quad |\varphi_j^0| < |\varphi_k^0|.$$

Les constantes j^μ, $f^{\mu\nu}$, I_0 sont alors déterminées par les relations

$$K_\mu j_\nu - K_\nu j_\mu = \varepsilon_1 \varkappa_1 I_0 f_{\mu\nu}; \qquad K_\nu f^{\mu\nu} = \varepsilon_2 \varkappa_2 I_0 j^\mu; \qquad K_\mu I_0 = \varepsilon_3 \varkappa_3 f_{\mu\nu} j^\nu.$$

On en déduit

$$K_0^2 = -\varepsilon_2 \varepsilon_3 \varkappa_2 \varkappa_3 j_\mu j^\mu = -\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varkappa_1 \varkappa_2 I_0^2; \qquad \varepsilon_1 \varkappa_1 I_0^2 = \varepsilon_3 \varkappa_3 j_\mu j^\mu.$$

Si j^μ est du genre temps, $j^\mu j_\mu > 0$, on obtient les conditions

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varkappa_1 \varkappa_2 < 0, \qquad \varepsilon_1 \varepsilon_3 \varkappa_1 \varkappa_3 > 0, \qquad \varepsilon_2 \varepsilon_3 \varkappa_2 \varkappa_3 < 0.$$

Celles-ci étant satisfaites, si l'on se donne un vecteur constant j^μ tel que

$$j_\mu j^\mu = \frac{K_0^2}{|\varkappa_2 \varkappa_3|} \qquad \text{et} \qquad K_\mu j^\mu = 0$$

alors

$$I_0 = \frac{K_0}{(|\varkappa_1 \varkappa_2|)^{\frac{1}{2}}}, \qquad f_{\mu\nu} = \frac{\varepsilon_1(|\varkappa_1 \varkappa_2|)^{\frac{1}{2}}}{\varkappa_1 K_0}(K_\mu j_\mu - K_\nu j_\mu).$$

Suivant les cas nous en déduirons trois types de solutions ondes planes de (I).

a. $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = -1$, $\varepsilon_3 = -1$ avec les conditions $\varkappa_1 \varkappa_2 > 0$, $\varkappa_1 \varkappa_3 < 0$, $\varkappa_2 \varkappa_3 < 0$. Les fonctions principales sont J^μ et $F^{\mu\nu}$.

$$J_\mu = \lambda_1 j_\mu \, \mathrm{sn}(u, \lambda_1), \qquad I = \frac{K_0}{(|\varkappa_1 \varkappa_2|)^{\frac{1}{2}}} \mathrm{dn}(u, \lambda_1),$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{\varepsilon_1 \lambda_1 (|\varkappa_1 \varkappa_2|)^{\frac{1}{2}}}{\varkappa_1 K_0}(K_\mu j_\nu - K_\nu j_\mu)\, \mathrm{cn}(u, \lambda_1) \qquad (0 < \lambda_1 < 1).$$

Si au lieu de j^μ on introduit le vecteur constant j'^μ tel que $j'_\mu j'^\mu = \lambda^2 K_0^2$, $K_\mu j'^\mu = 0$ et λ tel que $\lambda_1 = \lambda (|\varkappa_3|)^{\frac{1}{2}} < 1$, cette solution s'écrit

$$J^\mu = \frac{1}{(|\varkappa_2|)^{\frac{1}{2}}} j'^\mu \, \mathrm{sn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_3|}\right), \qquad I = \frac{K_0}{(|\varkappa_1 \varkappa_2|)^{\frac{1}{2}}} \mathrm{dn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_3|}\right),$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_{\varkappa_1}}{K_0 (|\varkappa_1|)^{\frac{1}{1}}}(K_\mu j'_\nu - K_\nu j'_\mu)\, \mathrm{cn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_3|}\right).$$

On a alors

$$|\varkappa_2 \varkappa_3|\, J_\mu J^\mu + |\varkappa_1 \varkappa_2|\, I^2 = K_0^2; \qquad |\varkappa_2|\, J_\mu J^\mu + |\varkappa_1|\, F_{(\mu\nu)} F^{(\mu\nu)} = \lambda^2 K_0^2.$$

Ces relations considérées comme des normes déterminent K_0^2 et λ^2.

Pour $\varkappa_3 = 0$, cette solution se réduit à l'onde plane solution des équations du corpuscule de spin $\hbar$.

b. $\varepsilon_1 \varepsilon_3 = -1$, $\varepsilon_2 = -1$; les fonctions principales sont I et J^μ.

j'^μ étant un vecteur constant tel que $j'_\mu j'^\mu = \lambda^2 K_0^2$, $K_\mu j'^\mu = 0$ et λ défini par $\lambda_1 = \lambda\sqrt{|\varkappa_2|}$ tel que $0 < \lambda\sqrt{|\varkappa_2|} < 1$ on a

$$J^\mu = \frac{j'^\mu}{(|\varkappa_3|)^{\frac{1}{2}}} \mathrm{cn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_2|}\right), \qquad I = \frac{\lambda K_0}{(|\varkappa_1|)^{\frac{1}{2}}} \mathrm{sn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_2|}\right),$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_{\varkappa_1}}{\lambda K_0 (|\varkappa_1 \varkappa_3|)^{\frac{1}{2}}}(K_\mu j'_\nu - K_\nu j'_\mu)\, \mathrm{dn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_2|}\right).$$

$$|\varkappa_1|\, I^2 + |\varkappa_3|\, J_\mu J^\mu = \lambda^2 K_0^2; \qquad |\varkappa_1 \varkappa_2|\, I^2 + |\varkappa_1 \varkappa_3|\, F_{(\mu\nu)} F^{(\mu\nu)} = K_0^2.$$

Pour $\varkappa_2 = 0$ on retrouve pour I et $S^\mu = F^{\mu\nu} J_\nu$ les ondes planes de la théorie du corpuscule de spin 0.

c. $\varepsilon_1 = -1$, $\varepsilon_2 \varepsilon_3 = -1$; les fonctions principales sont I et $F^{\mu\nu}$.

j'_μ étant un vecteur constant tel que

$$j'_\mu j'^\mu = \frac{K_0^2}{|\varkappa_2 \varkappa_3|}, \qquad K_\mu j'^\mu = 0 \qquad \text{et} \qquad \lambda_1 = \lambda\sqrt{|\varkappa_1|} \qquad \left(0 < \lambda\sqrt{|\varkappa_1|} < 1\right),$$

on a

$$I = \frac{\lambda K_0}{(|\varkappa_2|)^{\frac{1}{2}}} \operatorname{sn}(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_1|}), \qquad J^{\mu} = j'^{\mu} \operatorname{dn}(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_1|}),$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{\lambda\varepsilon_1\varepsilon_{\varkappa_1}}{K_0}\sqrt{|\varkappa_2|}\,(K_{\mu} j'_{\nu} - K_{\nu} j'_{\mu}) \operatorname{cn}(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_1|}).$$

$$|\varkappa_1\varkappa_2|\, I^2 + |\varkappa_2\varkappa_3|\, J_{\mu} J^{\mu} = K_0^2; \qquad |\varkappa_2|\, I^2 + |\varkappa_3|\, F_{(\mu\nu)} F^{(\mu\nu)} = \lambda^2 K_0^2.$$

Pour $\varkappa_1 = 0$ on retrouve, pour I et $V^{\mu} = F^{\mu\nu} J_{\nu}$ les ondes planes de la théorie du corpuscule de spin 0.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffusion d'une particule chargée dans l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Marcel Demeur** et **Paul Janssens**, transmise par M. F. Van den Dungen.

Les sections efficaces différentielle et totale et la perte d'énergie par excitation électronique et ionisation sont calculées à l'approximation de Born pour différents potentiels centraux représentant en moyenne l'atome et la molécule d'hydrogène.

Considérons un électron (charge $-e$) lié à une charge fixe Ze et repéré par le vecteur $\bar{s}$ relativement à cette dernière. Une charge extérieure qe repérée par $\bar{r}$ possède alors une énergie potentielle

$$V(r) = \frac{Zqe^2}{r} - \frac{qe^2}{|\bar{r} - \bar{s}|}$$

dont nous prenons la moyenne pour l'état $1s$ de l'électron, ce qui fournit un potentiel moyen à symétrie sphérique :

$$\overline{V} = \frac{(Z-1)qe^2}{r} + qe^2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r}\left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{r}\right).$$

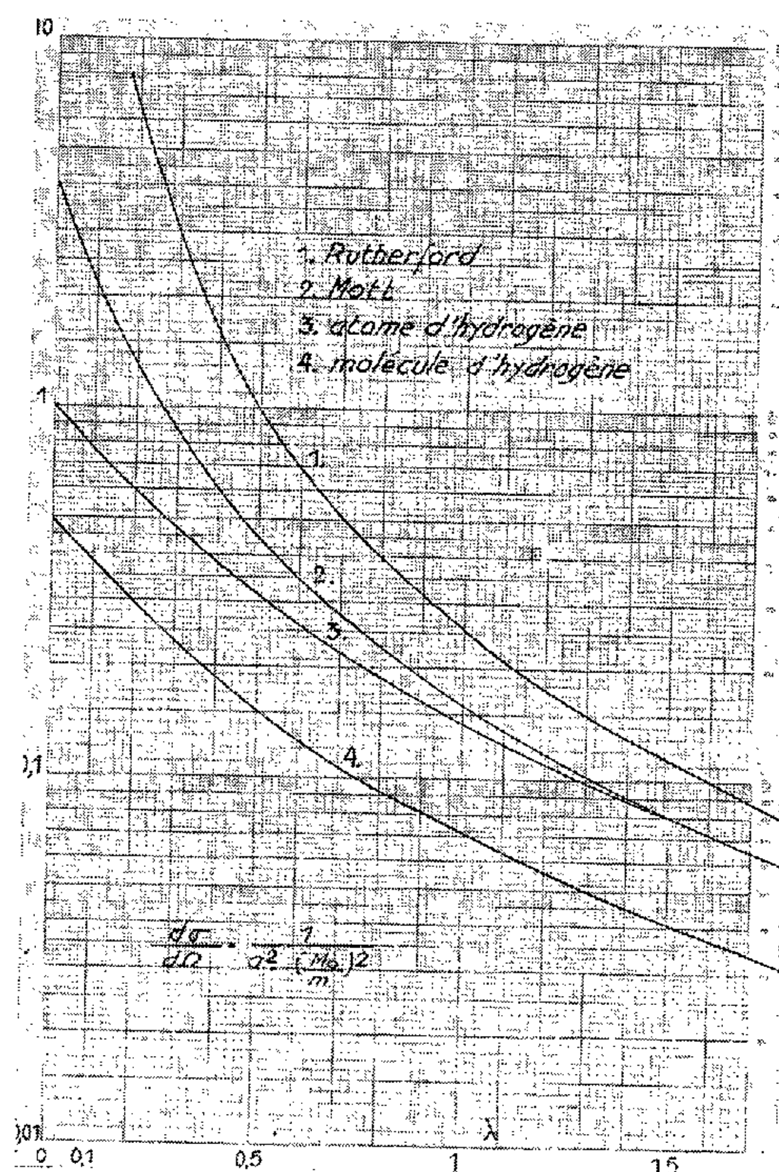
Dans le cas de l'hydrogène atomique, $\overline{V}$ se compose d'un potentiel de Mott $(e^{-\alpha r}/r)$ et d'un potentiel exponentiel. Pour traiter l'hydrogène moléculaire par une voie analogue, nous prendrons la moyenne de V au moyen d'une fonction d'onde $1s$ définie dans le champ d'une charge $Z'e$. Cette dernière est la charge effective apparaissant dans une fonction d'onde moléculaire construite au moyen d'orbitales atomiques. Nous obtenons alors

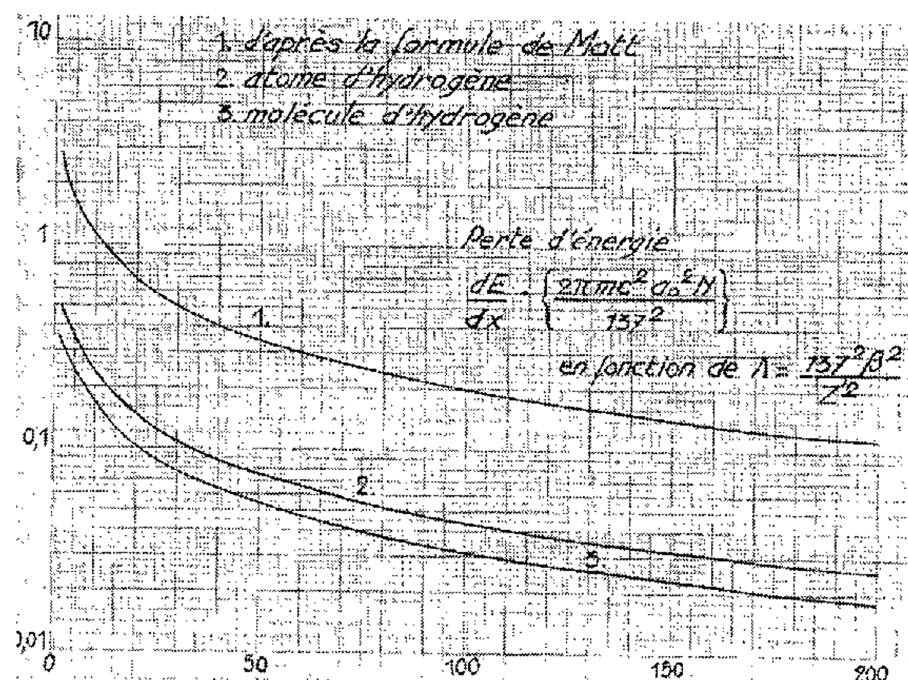
$$V(r) = qe^2 e^{-\frac{2Z'}{a_0}r}\left(\frac{Z'}{a_0} + \frac{1}{r}\right),$$

où Z' vaut 1,19. La construction de $\overline{V}$ dans des cas tels que H_2^+, He^+, He est immédiate.

Un aspect intéressant de ces potentiels réside dans le fait que les sections efficaces différentielle et totale de diffusion simple ainsi que la formule de perte

d'énergie peuvent être aisément établies à l'approximation de Born. D'autre part, la section efficace différentielle ainsi construite convient pour l'étude ultérieure de la diffusion multiple.





Nous utiliserons les coördonnées cylindriques pour écrire la fonction d'onde diffusée (1) :

$$\psi = \frac{-2k_0}{\hbar v}\int_0^\infty \rho^2 d\rho \, J_0\left(2k_0\rho\sin\frac{\chi}{2}\right)\int_1^\infty u(u^2-1)^{-\frac{1}{2}}\,\overline{V}(\rho u)\,du$$

où $k_0 = M_0 v/\hbar$, M_0 étant la masse réduite du projectile par rapport au centre diffuseur et où χ est l'angle de diffusion. Un potentiel contenant ceux qui nous intéressent ici est donné par

$$\bar{V}(r) = a e^{-\alpha r} + b e^{-\beta r}/r$$

et nous obtenons dans ce cas :

$$\psi = \frac{-2M_0}{\hbar^2}\left[\frac{2a\alpha}{(\alpha^2+l^2)^2} + \frac{b}{\beta^2+l^2}\right]$$

où nous avons posé $l = 2k_0 \sin\chi/2$. La section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ est fournie par $|\psi|^2$ et la section efficace totale par $\sigma = 2\pi\int_0^\pi |\psi|^2 \sin\chi\, d\chi$.

Nous calculons la perte d'énergie par la méthode des orbites de Rutherford : nous associons à chaque angle de diffusion χ l'énergie cédée

$$T = \frac{4m}{M} E_0 \sin^2\chi/2$$

où m et M représentent respectivement la masse de l'*électron* et celle de la *particule incidente*. La perte d'énergie par unité de longueur s'écrit alors

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{8\pi m E_0 N}{M}\int_0^\pi |\chi|^2 \sin^2(\chi/2) \sin\chi\, d\chi,$$

où la masse réduite M_0 est maintenant celle du projectile par rapport à l'électron, c'est-à-dire pratiquement m.

Les grandeurs $d\sigma/d\Omega$, σ et $-(dE/dx)$ ont été calculées pour trois cas d'intérêt pratique ; les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

	Potentiel de Mott.	Potentiel $\bar{V}$ pour $Z = 1$.
	$a = 0, \quad b = -e^2$ $\beta = a_0^{-1}$	$a = \frac{Z' e^2}{a_0}, \quad b = -e^2$ $\alpha = \beta = \frac{2Z'}{a_0}$
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	$\frac{4a_0^2\left(\frac{M_0}{m}\right)^2}{(1+4\lambda)^2}$	$\frac{a_0^2}{4Z'^4}\left(\frac{M_0}{m}\right)^2\frac{(\lambda+2)^2}{(\lambda+1)^4}$
σ	$\frac{16\pi a_0^2\left(\frac{M_0}{m}\right)^2}{1+4\Lambda}$	$\frac{\pi a_0^2}{3Z'^4}\left(\frac{M_0}{m}\right)^2\frac{7\Lambda^2+18\Lambda+12}{(1+\Lambda)^3}$
$-\frac{dE}{dx}\left[\frac{2\pi mc^2 a_0^2 N}{(137)^2}\right]^{-1}$	$\frac{4}{\Lambda}\left[\ln(1+4\Lambda) - \frac{4\Lambda}{1+4\Lambda}\right]$	$\frac{1}{Z'^2\Lambda}\left[\ln(1+\Lambda) + \frac{\Lambda(\Lambda^2-3\Lambda-6)}{6(\Lambda+1)^3}\right]$

où N est le nombre d'électrons par centimètre cube, où

$$\lambda = \left(\frac{a_0 l}{2Z'}\right)^2 = \left(\frac{137\beta M_0 \sin\frac{\chi}{2}}{mZ'}\right)^2 \qquad \text{et} \qquad \Lambda = \lambda(\chi = \pi)$$

Les cas de l'hydrogène atomique et moléculaire s'obtiennent en posant respectivement $Z' = 1$ et $Z' = 1,19$. Dans le cas du potentiel de Mott $Z' = 1$.

La section efficace et la perte d'énergie sont représentées dans les graphiques suivants :

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) G. MOLIÈRE, *Zeits. f. Naturf.*, 2*a*, 1947, p. 133.

THERMOCINÉTIQUE. — *Remarques sur les mesures de conductivité thermique.* Note (*) de M. **JEAN TAVERNIER**, présentée par M. Louis de Broglie.

I. INTRODUCTION. — Les diverses méthodes de mesure de la conductivité thermique des solides se ramènent à l'étude des deux problèmes suivants :

— propagation de la chaleur en régime stationnaire;

— propagation de la chaleur en régime variable.

Nous allons montrer l'influence des pertes latérales de chaleur sur la forme des surfaces équitempératures pour ces deux problèmes, et en déduire des résultats intéressants pour la mesure de conductivités thermiques.

Nous traiterons de façon rigoureuse le problème de la propagation dans un milieu à deux dimensions.

On pourrait montrer que dans le cas où l'échantillon est un cylindre de révolution, les résultats obtenus pour le problème à deux dimensions sont encore valables dans l'approximation des faibles pertes.

Nous devrons donc résoudre l'équation de la chaleur qui, en faisant l'hypothèse d'une conductivité thermique variant peu avec la température s'écrit :

$$K\,\Delta T = c\,\frac{\partial T}{\partial t}$$

où

K, est la conductivité thermique;

c, la capacité calorifique par unité de volume;

T, la température (nous prendrons pour zéro la température ambiante).

De plus, nous devons imposer la condition aux limites suivante :

$$-\left(\frac{dT}{dn}\right)_{\text{surf. lat.}} = hT, \qquad \frac{dT}{dn} = \text{dérivée normale de T},$$

où h est une constante.

Cette condition caractérise aussi bien les pertes par le gaz ambiant que les pertes par rayonnement.

2. *Propagation en régime stationnaire.* — Considérons un barreau soumis à une propagation de chaleur suivant Ox et présentant des pertes latérales sur ses faces $y = \pm y_0$.

L'équation de la chaleur est, dans ce cas,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0. \tag{1}$$

Nous allons chercher s'il existe des équitempératures se déduisant l'une de l'autre par translation, c'est-à-dire que nous devons chercher des solutions de la forme

$$T(x, y) = T[x - g(y)] = T(z),$$

$x - g(y) =$ Cte étant l'équation des équitempératures.

L'équation (1) est alors séparable sous la forme

$$\frac{g''(y)}{1 + g'^2(y)} = \frac{T''(z)}{T'(z)} = -\alpha \qquad (\alpha = \text{Cte}).$$

Tenant compte de la symétrie et de la régularité des phénomènes physiques, nous aurons $g'(0) = 0$; ce qui nous conduit à des solutions de la forme

$$T(x, y) = A\alpha^{-1}\exp(-\alpha x)\cos\alpha y + B \qquad (A, B = \text{Ctes}).$$

Le paramètre α sera déterminé par la condition aux limites conduisant à

$$\operatorname{tg}\alpha y_0 = h\alpha^{-1}.$$

Ces résultats supposent le spécimen infini suivant l'axe des x. Pour un échantillon de longueur finie, les résultats seront encore valables sauf au voisinage des extrémités.

Nous voyons donc que dans un échantillon soumis à un régime stationnaire de température, et en présence de pertes latérales, il existe des équitempératures se déduisant les unes des autres par translation.

Ce résultat montre qu'on obtiendra des mesures correctes des différences de températures en effectuant les mesures sur la surface latérale.

De plus, on peut remarquer que, du fait des pertes latérales, le gradient de température n'est plus constant.

3. *Propagation en régime variable.* — Nous considérons un régime sinusoïdal.

Avec les mêmes notations que précédemment, l'équation de la chaleur devient :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = a\frac{\partial T}{\partial t}, \qquad \text{où} \qquad a = \frac{c}{K}.$$

Nous allons chercher s'il existe des équitempératures de forme bien déterminée pouvant se propager dans le spécimen étudié, c'est-à-dire que nous allons essayer de déterminer la fonction $g(y)$, telle que

$$T(x, y, t) = \exp i\{k[x - g(y)] - \omega t\}$$

soit solution.

Tenant compte comme précédemment de la condition $g'(0) = 0$, on obtient :

$$g(y) = \frac{i}{k} \operatorname{Log}\left[\operatorname{ch}(k^2 - ia\omega)^{\frac{1}{2}} y\right] + B \qquad (B = \text{Cte}).$$

La condition sur les pertes latérales conduit à

$$(k^2 - ia\omega)^{\frac{1}{2}} \operatorname{th}\left[(k^2 - ia\omega)^{\frac{1}{2}} y_0\right] = -h.$$

Si l'on remarque que les seules solutions de l'équation

$$\operatorname{Im}[z \operatorname{th} z] = 0 \qquad \text{sont } z^2 \text{ réel,}$$

nous devrons avoir

$$k^2 - ia\omega = \text{réel.}$$

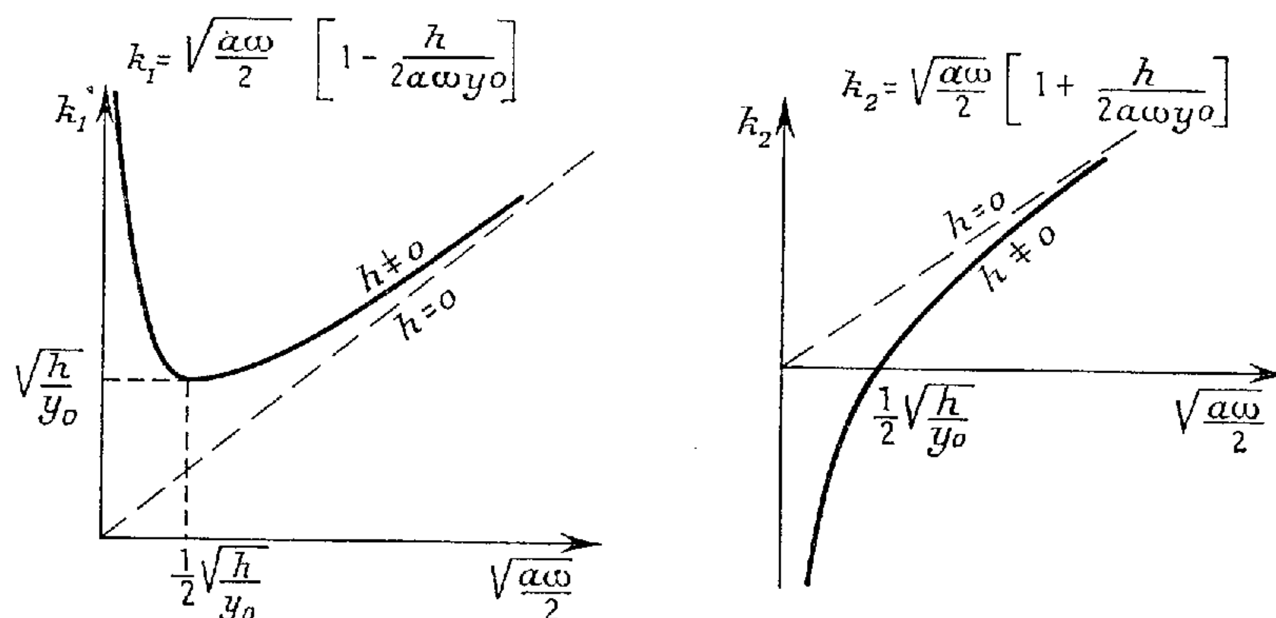
Si $k = k_1 + ik_2$, cette équation conduit à

$$2k_1k_2 - a\omega = 0.$$
$$k_1^2 - k_2^2 = \text{réel.}$$

Donc la mesure de la constante de phase k_1 et de la constante d'affaiblissement k_2 permettent de déterminer $a = c/k = 2k_1k_2/\omega$.

Remarquons que lorsque les pertes latérales sont nulles k et k_2 donnent simultanément le facteur a, tandis que pour des pertes non nulles, il est nécessaire de connaître k_1 et k_2 pour déterminer a.

Dans l'approximation des faibles pertes ($h/a\omega y_0 < 1$), les variations de k_1 et k_2 en fonction de la pulsation sont les suivantes :



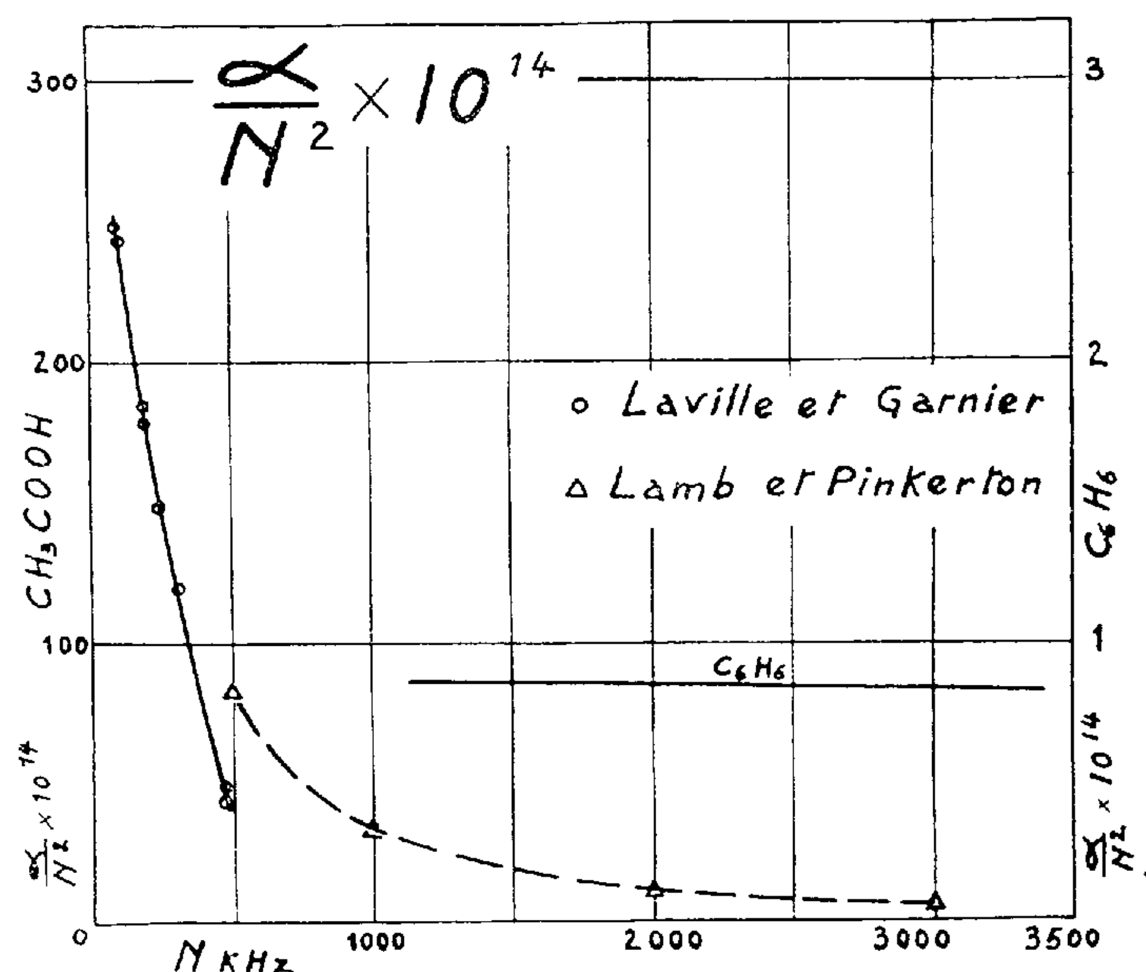
Ces courbes montrent que pour des pertes latérales suffisamment importantes et des pulsations suffisamment petites, les résultats calculés à partir de k_1 ou k_2 peuvent être très différents et erronés.

(*) Séance du 16 février 1959.

ACOUSTIQUE. — *Amortissement de propagation des ultrasons dans le benzène et l'acide acétique.* Note de MM. **Gaston Laville** et **Jean-Louis Garnier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons utilisé l'appareil décrit dans une Note antérieure [1] pour mesurer l'amortissement de propagation des ultrasons dans le benzène et dans l'acide acétique.

Dans le benzène l'amortissement est environ dix fois plus grand que celui des solutions sucrées que nous avions essayées pour étudier le fonctionnement de l'appareil [1]. Avec cet amortissement le fonctionnement est



tout à fait correct, commode et précis. La valeur mesurée de $\alpha/N^2 . 10^{17}$ entre les fréquences 1133 et 3390 kHz varie linéairement entre les valeurs 860 et 810. On retrouve les valeurs acceptées comme les plus sûres et l'appareil est ainsi éprouvé pour des amortissements déjà considérables.

Dans l'acide acétique pur ($d = 1{,}049$) étudié pour des fréquences variant de 85,8 à 473 kHz l'amortissement est considérable. Il augmente avec la fréquence et la sensibilité de l'appareil devient nulle au-dessus de 500 kHz. Pour la fréquence de 473 kHz que nous n'avons pu dépasser, la pression de radiation n'était plus mesurable pour les distances au quartz supérieures à 25 cm. La théorie du rayonnement dans un milieu fortement absorbant n'est pas faite et nous avons dû déterminer expérimentalement la région où l'amortissement devient constant.

Pour cela nous avons mesuré l'amortissement à des distances au quartz variant de quelques centimètres à partir de la plus grande distance où la mesure était encore possible. En traçant la courbe des logarithmes des pressions de radiation mesurées en fonction de la distance au quartz on trouve une courbe qui est nettement droite à partir de la plus grande distance utilisée et qui commence seulement à s'incurver quand on se rapproche trop du quartz, soit ici 14 cm. La pente de la droite donne l'amortissement cherché.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de Lamb et Pinkerton [2] qui ont les premiers étudié l'acide acétique par une méthode de microimpulsion (*figure*).

Nos mesures ont trait aux fréquences basses de 85,8 à 473 kHz. Les mesures de Lamb et Pinkerton vont de 500 kHz vers les hautes fréquences.

Il semble toutefois que les valeurs de α/N^2 que nous avons trouvées soient nettement inférieures à celles de Lamb et Pinkerton. Il nous paraît difficile d'augmenter encore la sensibilité de notre appareil et de pouvoir faire chevaucher notre courbe avec celle des auteurs précédents. Nous nous proposons d'étudier des méthodes plus sensibles qui, comparées aux valeurs trouvées par la pression de radiation, permettront d'explorer les fréquences élevées utilisées par Lamb et Pinkerton.

(1) G. LAVILLE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1523.
(2) J. LAMB et J. M. M. PINKERTON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 199, 1949.

OPTIQUE. — *Influence du mode de préparation sur les facteurs optiques de lames minces d'argent étudiées sous vide en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de M. **JEAN-PIERRE DAVID**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La présente Note a pour but de fournir des résultats systématiques concernant les facteurs de réflexion et de transmission de lames d'argent préparées et étudiées sous un vide de 5.10^{-6} mm Hg en fonction de la longueur d'onde et pour différents modes de projection.

Les propriétés optiques et électriques des lames minces d'argent dépendent de très nombreux paramètres [mode et taux de projection, épaisseur équivalente (*e*), temps d'évolution, pression et température, nature du support, etc.]. Dans le cadre des recherches systématiques que nous poursuivons depuis plusieurs années sur les propriétés des couches minces [1], [2], [3], [4], [5] et au sujet desquelles nous avons attiré l'attention sur *la nécessité de préparer et d'étudier les lames sous vide poussé* même quand il s'agit de métaux peu oxydables comme l'argent, nous résumons ici un certain nombre de résultats expérimentaux. Ils se rapportent aux

variations des facteurs de réflexion ($\mathcal{R}$ côté vide, $\mathcal{R}'$ côté support), et du facteur de transmission, $\mathcal{T}$ de lames minces d'argent en fonction de la longueur d'onde λ à la température ordinaire et pour différentes conditions de préparation.

1. *Dispositif expérimental.* — La couche est préparée et étudiée sous une pression de 5.10^{-6} mm Hg. Le support est une lame prismatique de quartz à laquelle on peut faire subir sous vide une rotation de 180° autour d'un axe passant par son milieu. Une cellule photoélectrique, placée sous vide, reçoit la lumière réfléchie par la couche d'argent côté vide ou côté support. Une entrée tournante permet de faire pivoter cette cellule de telle sorte qu'elle reçoive soit le flux incident, soit le flux réfléchi par la couche d'argent de façon à déterminer $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$. Une deuxième cellule placée également sous vide, permet de mesurer le flux transmis. Une source de lumière blanche stabilisée et un monochromateur fournissent des radiations de longueurs d'onde comprises entre 4000 et 7000 Å. Un dispositif de contrôle optique permet, en agissant sur la tension d'alimentation de la source, de maintenir le flux incident constant pour une longueur d'onde donnée.

Ce dispositif a permis de déterminer *sous vide* et pour des longueurs d'onde allant de 4000 à 7000 Å les facteurs de réflexion $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$ et le facteur de transmission $\mathcal{T}$ de diverses couches d'argent. Nous passons ici sous silence la partie du montage qui permet également de mesurer sous vide les changements de phase [6].

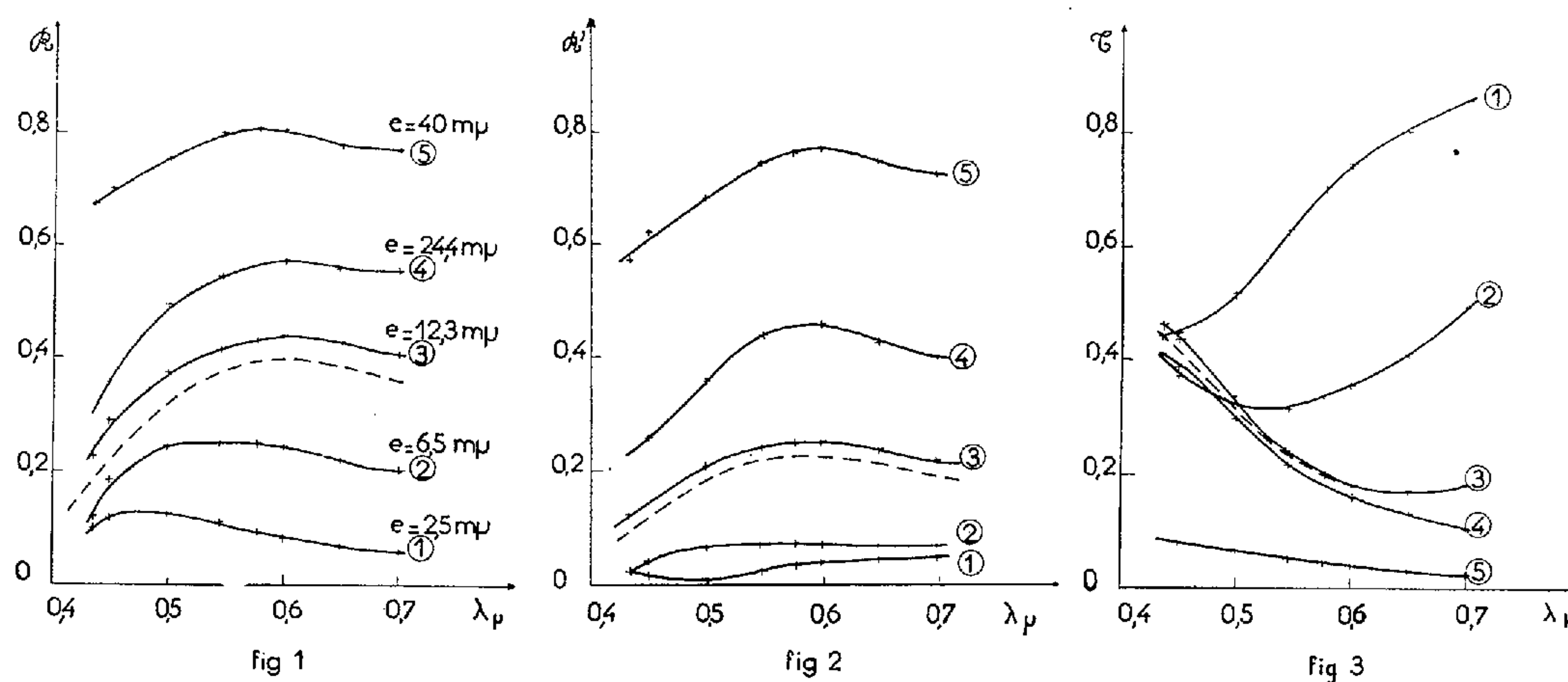
2. *Conditions de préparation et d'étude des lames.* — Le support en quartz soigneusement nettoyé subit ensuite un dégazage ionique sous vide primaire. Le métal à vaporiser est un échantillon d'argent spectroscopiquement pur. Parmi toutes les techniques de vaporisation utilisées nous en décrivons deux :

a. Vaporisation *unique* : chaque couche est préparée en une seule fois avec un taux de projection donné, puis étudiée séparément;

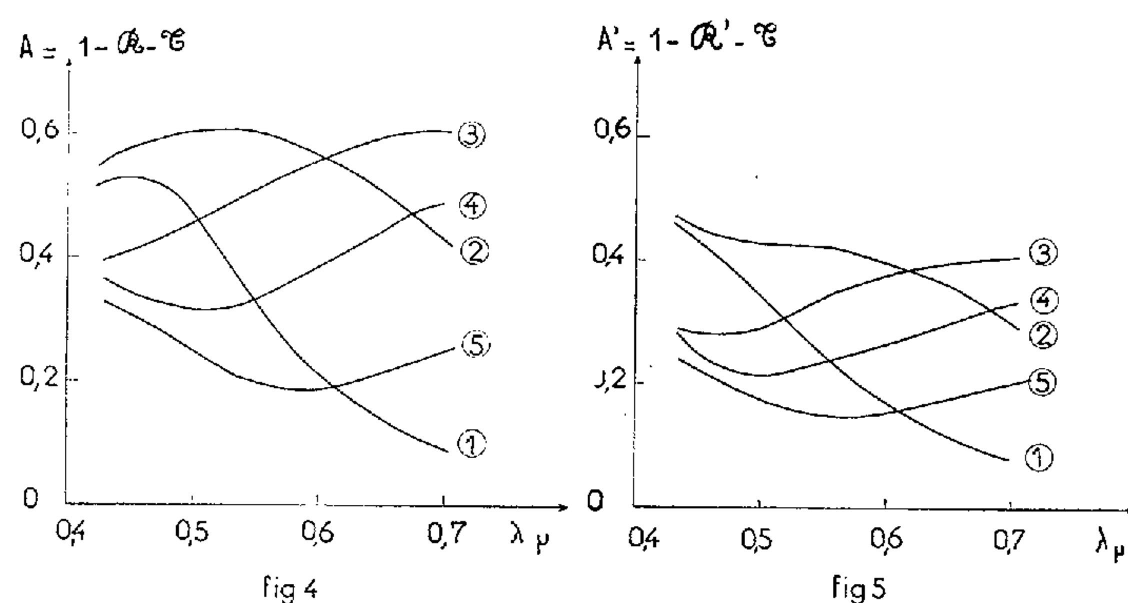
b. Vaporisations *successives* : En utilisant le même taux de projection que dans le cas précédent, on prépare, par exemple, une couche dont l'épaisseur équivalente est de 40 mμ en fin de projection, en vaporisant quatre couches successives de 10 mμ. L'épaisseur équivalente finale est déterminée par la pesée, avant et après l'expérience, d'un couvre-objet de microscope placé aussi près que possible du support prismatique. Un disque auxiliaire tournant porte des lamelles témoins et permet de contrôler par voie optique à la fois les épaisseurs des couches successives et le taux d'évaporation. Il suffit de suivre pendant la préparation de la lame, jusqu'à une valeur donnée, le facteur de transmission d'une lamelle témoin recevant également le jet atomique.

3. *Résultats.* — Les figures 1, 2, 3 donnent pour cinq lames d'argent

d'épaisseurs différentes préparées par vaporisation *unique*, les variations de $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ en fonction de λ. Le taux d'évaporation est pour chacune de ces lames de 20 mμ/mn. Le temps d'évolution de chaque lame avant les mesures est de 30 mn.



Les courbes en pointillés tracées sur ces figures correspondent aux variations de $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ en fonction de λ pour la lame n° 3 étudiée dans l'air 30 mn après l'entrée de l'air.



Les figures 4 et 5 donnent, en fonction de λ, pour les lames des figures 1, 2, 3 les variations des facteurs d'absorption

$$A = 1 - \mathcal{R} - \mathcal{T} \qquad \text{et} \qquad A' = 1 - \mathcal{R}' - \mathcal{T}.$$

Les figures 6, 7, 8 donnent pour une lame d'épaisseur équivalente finale 39 mμ obtenue par quatre évaporations successives, les courbes $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$, $\mathcal{T}$ en fonction de λ. Le taux d'évaporation et le temps d'évolution sont pour chaque couche les mêmes que précédemment. L'examen de ces courbes, ainsi que les résultats obtenus pour une vingtaine de lames prépa-

rées par vaporisations successives attirent une fois de plus l'attention sur le fait que les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement des conditions de préparation et d'étude. On observe, en particulier, que dans le cas de couches obtenues par évaporations successives, les coefficients de réflexion $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$ sont plus faibles que ceux d'une couche de même épaisseur équivalente obtenue par évaporation unique.

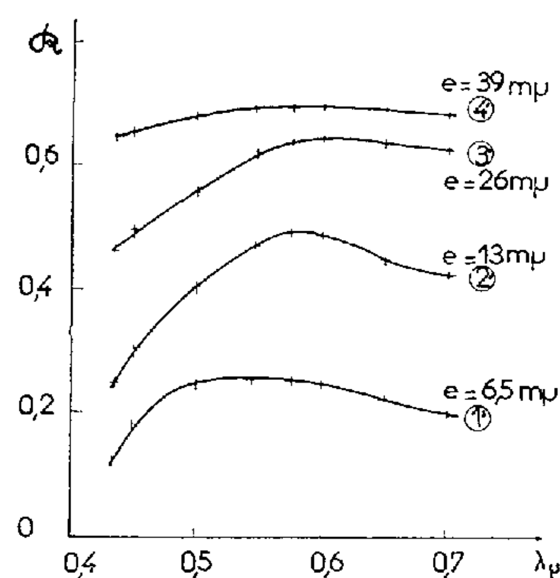


Fig 6

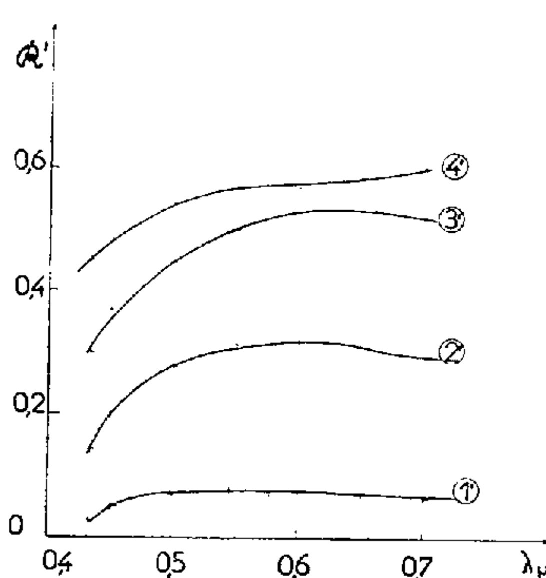


Fig 7

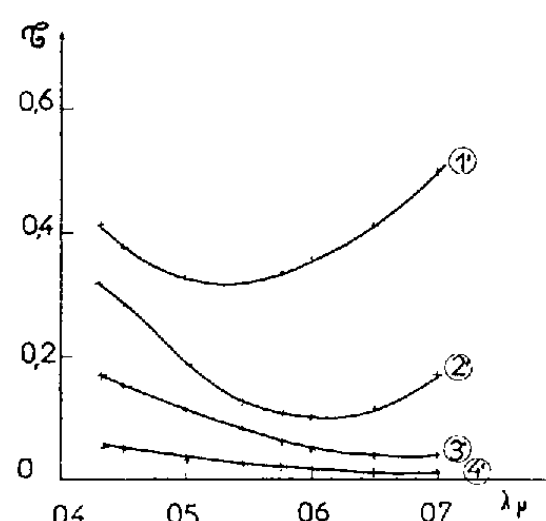


Fig 8

Nous publierons dans une Note ultérieure les résultats relatifs aux variations des facteurs de réflexion, de transmission et des changements de phase par réflexion de transmission et des changements de phase par réflexion en fonction de l'épaisseur des lames.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) M. Perrot, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1629.

(2) M. Perrot et J.-P. David, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 194.

(3) M. Perrot, J.-P. David, J. Koch et M.-T. Saugier, *Publications Scientifiques de l'Université d'Alger*, II, n° 1, 1956.

(4) M. Perrot et J. Tortosa, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1347.

(5) P. Dumontet, M. Perrot et J. Tortosa, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2488.

(6) La description détaillée de l'ensemble du dispositif sera faite ailleurs.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'émission de l'argon et du néon entre 2 et 2,5 μ.* Note de M. **Georges Hepner**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les spectres de l'argon et du néon sont étudiés entre 2 et 2,5 μ dans un tube de Geissler. Les raies signalées ont pu être classées d'après les niveaux connus.

Introduction. — Les spectres de l'argon et du néon émis dans un tube de Geissler dans l'infrarouge proche, ont été étudiés par Humphreys et Kostkowski (1). Le spectre de l'argon émis dans un tube à décharge a été étudié par Sittner et Peck (2).

Ces mesures n'allant que jusqu'à 2 μ, il m'a semblé intéressant de les étendre vers les plus grandes longueurs d'onde.

Dispositif expérimental. — Les spectres sont produits dans un tube de Geissler à capillaire plat, dont l'image est focalisée sur la fente du spectromètre à réseau échelette ([3]).

Les longueurs d'onde des raies ont été calculées par interpolation entre des raies observées dans les ordres supérieurs du réseau, en prenant soit des raies du gaz rare étudié, soit celles d'une source auxiliaire. La précision n'est pas la même pour toutes les raies; pour les raies les plus intenses j'ai travaillé avec une fente correspondant à 0,4 cm^{-1} et pour les raies les plus faibles à 1,5 cm^{-1}.

Résultats. — Les tableaux I et II donnent les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Liste des raies infrarouges de l'argon.

λ (Å).	ν obs.	Identification. Racah.	Paschen.	ν calc.	Int.
18 427,9.....	5 425,06	$4p'[1/2]_0-3d[1\,1/2]^0_1$	$2p_1-3d_2$	5 425,08	45
19 817,2.....	5 044,74	$3d[1\,1/2]^0_2-5p[1\,1/2]_2$	$3d_3-3p_6$	5 044,67	55
19 944,8.....	5 012,47	$3d[1\,1/2]^0_2-5p[1\,1/2]_1$	$3d_3-3p_7$	5 012,40	7
19 965,9.....	5 007,16	$4p'[1\,1/2]_1-3d[1\,1/2]^0_2$	$2p_4-3d_3$	5 007,22	20
20 025,1.....	4 992,36	$3d[1/2]^0_0-5p[1/2]_1$	$3d_6-3p_{10}$	4 992,18	12
20 069,6.....	4 981,30	$3d[2\,1/2]^0_2-5p'[1\,1/2]_1$	$3d''_1-3p_4$	4 981,44	7
20 317,0.....	4 920,63	$4p'[1/2]_0-5s[1\,1/2]^0_1$	$2p_1-2s_4$	4 920,59	25
20 568,5.....	4 860,48	$3d[1\,1/2]^0_2-5p[2\,1/2]_2$	$3d_3-3p_8$	4 860,41	8
20 616,5.....	4 849,16	$4p'[1\,1/2]_1-3d[1\,1/2]^0_2$	$2p_3-3d_3$	4 849,24	170
20 647,5.....	4 841,89	$3d[1/2]^0_1-5p[1/2]_1$	$3d_5-3p_{10}$	4 841,96	22
20 735,6.....	4 821,30	$3d'[1\,1/2]^0_1-4f[1\,1/2]_1$	$3s'_1-4X$	4 821,44	12
20 812,0.....	4 803,60	$3d[1\,1/2]^0_2-5p[2\,1/2]_3$	$3d_3-3p_9$	4 803,83	10
20 986,1.....	4 763,76	$4p[1/2]_0-3d[1/2]^0_1$	$2p_5-3d_5$	4 763,77	100
21 332,2.....	4 686,48	$4p'[1\,1/2]_1-3d[1/2]^0_1$	$2p_4-3d_5$	4 686,34	10
21 534,9.....	4 642,36	$4p'[1/2]_1-3d[1\,1/2]^0_2$	$2p_2-3d_3$	4 642,52	55
22 039,2.....	4 536,13	$4p'[1\,1/2]_1-3d[1/2]^0_0$	$2p_4-3d_6$	4 536,12	15
22 077,4.....	4 528,28	$4p'[1\,1/2]_2-3d[1/2]^0_1$	$2p_3-3d_5$	4 528,34	50
22 113,2.....	4 520,95	$3d[1\,1/2]^0_2-5p[1/2]_1$	$3d_3-3p_{10}$	4 521,07	10
23 133,4.....	4 321,58	$4p'[1/2]_1-3d[1/2]^0_1$	$2p_2-3d_5$	4 321,63	45
23 844,8.....	4 192,64	$3d[3\,1/2]^0_4-5p[2\,1/2]_3$	$3d'_4-3p_9$	4 192,60	130
23 967,5.....	4 171,18	$4p'[1/2]_1-3d[1/2]^0_0$	$2p_2-3d_6$	4 171,41	45
25 123,9.....	3 979,18	$3d[3\,1/2]^0_3-5p[2\,1/2]_2$	$3d_4-3p_8$	3 979,00	75
25 504,4.....	3 919,80	$5s[1\,1/2]^0_1-5p[1/2]_0$	$2s_4-3p_5$	3 919,76	35
25 660,9.....	3 895,91	$5s'[1/2]^0_1-5p'[1/2]_0$	$2s_2-3p_1$	3 895,89	65

Dans la première colonne figurent les longueurs d'onde observées λ mesurées en angströms, dans la deuxième les nombres d'onde ν correspondants, dans la troisième la classification des transitions avec les nota-

tions de Racah, dans la quatrième la classification des transitions avec les notations de Paschen, dans la cinquième les nombres d'onde ν calculés à partir des tables de Moore [4] et, enfin, dans la dernière colonne les intensités mesurées sur l'enregistrement.

TABLEAU II.

Liste des raies infrarouges du néon.

λ (Å).	ν obs.	Identification. Racah.	Identification. Paschen.	ν calc.	Int.
19 574,0.....	5 107,42	$4s[1\,1/2]^0_1-4p'[1\,1/2]_2$	$2s_5-3p_4$	5 107,51	10
20 350,6.....	4 912,51	$4s[1\,1/2]^0_1-4p'[1\,1/2]_2$	$2s_4-3p_4$	4 912,63	10
21 040,9.....	4 751,34	$4s'[1/2]^0_1-4p'[1/2]_0$	$2s_2-3p_1$	4 751,29	27
21 707,4.....	4 605,47	$4s[1\,1/2]^0_1-4p[1/2]_0$	$2s_4-3p_3$	4 605,33	25
22 245,3.....	4 494,10	$4p[1/2]_1-4d[1\,1/2]^0_2$	$3p_{10}-4d_3$	4 493,68	12
22 428,2.....	4 457,45	$4p[1/2]_1-4d[1\,1/2]^0_1$	$3p_{10}-4d_5$	4 457,47	15
22 468,4.....	4 449,48	$4p[1/2]_1-4d[1/2]^0_0$	$3p_{10}-4d_6$	4 449,79	8
22 529,7.....	4 437,37	$4s[1\,1/2]^0_2-4p[1\,1/2]_2$	$2s_5-3p_6$	4 437,26	105
22 662,5.....	4 411,38	$4s[1\,1/2]^0_2-4p[1\,1/2]_1$	$2s_5-3p_7$	4 411,53	15
23 101,0.....	4 327,64	$4s'[1/2]^0_0-4p'[1/2]_1$	$2s_3-3p_2$	4 327,76	62
23 260,7.....	4 297,93	$4s[1\,1/2]^0_2-4p[2/2]_2$	$2s_5-3p_8$	4 298,02	45
23 372,1.....	4 277,45	$4s'[1/2]^0_0-4p'[1\,1/2]_1$	$2s_3-2p_5$	4 277,31	62
23 565,6.....	4 242,31	$4s[1\,1/2]^0_1-4p[1\,1/2]_2$	$2s_4-3p_6$	4 242,38	40
23 636,3.....	4 229,62	$4s[1\,1/2]^0_2-4p[2\,1/2]_3$	$2s_5-3p_9$	4 229,61	205
23 709,4.....	4 216,58	$4s[1\,1/2]^0_1-4p[1\,1/2]_1$	$2s_4-3p_7$	4 216,65	62
23 951,3.....	4 174,00	$4s'[1/2]^0_1-4p'[1\,1/2]_2$	$2s_2-3p_7$	4 174,01	119
23 956,2.....	4 173,15	$4s'[1/2]^0_1-4p'[1/2]_1$	$2s_2-3p_2$	4 173,13	47
23 978,4.....	4 169,29	$4p[2\,1/2]_3-4d[3\,1/2]^0_4$	$3p_9-4d'_1$	4 169,33	68
24 097,8.....	4 148,61	$4p[2\,1/2]_2-4d[2\,1/2]^0_2$	$3p_8-4d''_1$	4 148,49	11
24 161,5.....	4 137,68	$4p'[1\,1/2]_1-4d'[2\,1/2]^0_0$	$3p_5-4s^{\text{IV}}_1$	4 137,69	25
24 248,9.....	4 122,77	$4s'[1/2]^0_1-4p'[1\,1/2]_1$	$2s_2-3p_5$	4 122,68	32
24 366,4.....	4 102,89	$4s[1\,1/2]^0_1-4p[2\,1/2]_2$	$2s_4-3p_8$	4 103,14	95
24 448,5.....	4 089,11	$4p'[1/2]_1-4d'[1\,1/2]^0_2$	$3p_2-4s''_1$	4 089,21	20
24 458,7.....	4 087,40	$4p'[1\,1/2]_2-4d'[2\,1/2]^0_3$	$3p_4-4s'''_1$	4 087,29	36
24 777,7.....	4 034,78	$4p[1\,1/2]_1-4d[2\,1/2]^0_2$	$3p_7-4d''_1$	4 034,98	15
24 935,6.....	4 009,23	$4p[1\,1/2]_2-4d[2\,1/2]^0_2$	$3p_6-4d''_1$	4 009,25	7

La notation de Racah [5] correspond à un couplage (jl) et rend bien compte des niveaux observés des gaz rares à l'exception de l'hélium.

L'accord entre les valeurs de ν calculées et observées peut être considéré comme satisfaisant et la classification comme bien établie.

Conclusion. — Un certain nombre de nouvelles raies de Ne I et A I ont été ainsi identifiées. Les niveaux correspondant à ces transitions étant bien connus, ces raies peuvent servir de repères de mesures précises dans l'infrarouge proche.

(¹) C. J. Humphreys et H. J. Kostkowski, *J. Research. N. B. S.*, 49, 1952, p. 73.

(2) W. R. SITTNER et E. R. PECK, *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 474.
(3) G. HEPNER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1430.
(4) C. E. MOORE, *Atomic Energy levels*, N. B. S. Circular 467, 1, 1949.
(5) G. RACAH, *Phys. Rev.*, 61, 1942, p. 537.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les relations entre les paramètres électriques d'une décharge dans le vide et le spectre émis dans la région* 1500-800 Å. Note (*) de Mlle **GERMAINE BALLOFFET** et M. **JACQUES ROMAND**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On discute les variations d'émission de l'étincelle glissante en fonction des paramètres électriques de la décharge en faisant intervenir des considérations qualitatives sur la composition et la densité du plasma.

Nous avons donné récemment (1) quelques résultats expérimentaux relatifs à l'émission de l'étincelle glissante dans le vide dans la région 1500-800 Å en fonction des paramètres électriques du circuit de décharge. Rappelons brièvement les observations essentielles :

a. lorsqu'on augmente l'énergie instantanée par étincelle au-dessus d'une certaine valeur il y a émission d'un spectre continu s'étendant jusqu'à 1000 Å environ avec des électrodes d'acier sur support d'alumine;

b. simultanément les raies émises par les ions du fer et des éléments à l'état de trace diminuent d'intensité et d'autant plus rapidement que leur énergie d'ionisation et d'excitation est plus grande.

Cette variation d'intensité est inversée avec des électrodes d'aluminium pour ces mêmes raies (à l'exception du doublet de raies de résonance de O_{VI}) et pour les raies de Al_{III}.

Rappelons tout d'abord que l'émission d'un spectre continu par un plasma est généralement interprétée comme un phénomène de recombinaison électronique (continus de limites de séries de raies) et de freinage électronique.

Les calculs relatifs à l'émission du continu dans la théorie classique (2) montrent que cette émission dépend directement du nombre d'électrons et du nombre d'ions présents dans le plasma et est également liée au numéro atomique de l'élément. Autrement dit, la nature du matériau constituant les électrodes joue un rôle essentiel puisqu'elle conditionne le nombre d'ions et d'électrons produits avec une énergie donnée. Le cas d'électrodes d'acier et d'aluminium est relativement simple car un atome de fer avec huit électrons d'extraction facile (six électrons *d* et deux électrons *s*) peut en libérer beaucoup plus qu'un atome d'aluminium avec un électron *p* et deux électrons *s*. D'autre part, il semble qu'avec une décharge assez énergique les propriétés de vaporisation facile de l'aluminium

par rapport au fer n'interviennent plus mais qu'au contraire il y ait avec l'aluminium arrachement mécanique de grosses particules qui ne participent pas à l'émission. Il est évident toutefois que, si un métal est très difficilement vaporisable comme le tungstène, le plasma peut être insuffisamment dense et le spectre continu faible.

Mais le mécanisme qu'on vient d'évoquer ne paraît pas expliquer tous les aspects des résultats expérimentaux. En effet, outre les résultats globaux rappelés au début, le fond continu présente les particularités suivantes : quand l'intensité de la décharge croît, le continu apparaît concentré dans la région où les raies sont nombreuses ou intenses tandis que certaines raies (spectre de Fe_{III} par exemple) deviennent à la fois moins intenses et moins fines. Ceci est probablement lié à l'existence d'un grand nombre de continus de limites de séries, beaucoup plus nombreux dans notre région, dans le cas du fer par exemple, où l'on trouve un spectre riche en raies de Fe_{III} et Fe_{V} tandis que dans le cas de l'aluminium on a les raies de Al_{III} peu nombreuses (ion analogue à un alcalin) et quelques raies de Al_{IV} dont le spectre est essentiellement repoussé au-dessous de 700 Å. Ces considérations sont basées sur l'étude dans notre domaine spectral défini et limité, des spectres émis par des électrodes de métaux très divers (acier, Al, W, Ni, Cu, Ag). Les spectres de raies les plus riches sont tout d'abord celui du fer, puis du cuivre et de l'argent; tandis que le tungstène, le titane et l'aluminium émettent un nombre de raies limité; le nickel émet un spectre moyennement dense. On a obtenu (avec un support d'alumine) un spectre continu notable avec des électrodes de cuivre et d'argent, un peu moins intense qu'avec des électrodes d'acier; puis le continu est déjà très faible avec du nickel et du tungstène, et inexistant, c'est-à-dire réduit à l'élargissement des raies intenses des séries de l'ion de plus grande énergie, avec de l'aluminium ou du titane. Le support de l'étincelle glissante joue un rôle analogue à celui des électrodes en ce sens que les atomes le constituant pourront participer à l'émission du spectre continu selon leur nature et leur facilité d'évaporation par rapport au matériau des électrodes. Un support d'alumine tout comme des électrodes d'aluminium ne favorise pas l'émission du continu. Avec un support en fluorine qui se vaporise plus facilement l'intensité du spectre continu varie peu avec la nature des électrodes et reste faible sauf avec l'acier qui donne toujours un fond continu nettement plus intense. Ceci peut être dû au fait que l'émission du continu a surtout lieu dans la vapeur de fluorine et que le nombre des raies dues au calcium ou au fluor est faible. En prenant le cas extrême d'un support se vaporisant très facilement comme le téflon nous avons obtenu un spectre continu plus intense émis par les ions du support lors des recombinaisons et un spectre de raies très pauvre et peu caractéristique du matériau des électrodes.

La possibilité d'émission de continu semble donc conditionnée par le nombre de raies des éléments qui émettent dans la région spectrale étudiée, autrement dit par la nature des ions auxquels les électrons pourront se recombiner.

L'existence d'une valeur optimum de l'énergie électrique instantanée différente pour chaque raie sensible d'élément à l'état de trace ([1]) est liée à cette possibilité d'émission de continu et dépend donc également de la nature des électrodes.

Le plasma d'une telle décharge comporte les ions du matériau de base des électrodes dans les états ionisés et excités correspondant aux transitions observées dans le spectre et les ions des éléments contenus à l'état de trace pour la plupart avec un seul électron sur la couche externe passant de l'état p à l'état s [raie dite « ultime » ([2])]. Une augmentation de l'énergie électrique instantanée à partir des valeurs optima trouvées pour les paramètres électriques conduira soit à une augmentation du nombre d'ions dans les états observés avec l'énergie moindre et indiqués ci-dessous, soit à un changement net de répartition de l'énergie entre les différents états, dû à une ionisation de degré supérieur. Il semble que le premier processus se produise par exemple dans le cas d'électrodes d'aluminium et le second dans les cas d'électrodes d'acier. Remarquons en outre que lorsque les séries des ions analogues aux alcalins ont été obtenues il est difficile d'exciter avec une faible augmentation de l'énergie électrique les séries d'ions de degré supérieur, comme par exemple, les raies de Al_{IV} qui restent toujours peu intenses, tandis qu'à partir du spectre de Fe_{V} on peut facilement ioniser davantage les atomes de fer et favoriser les recombinaisons avec des niveaux situés précisément dans la région spectrale étudiée, et ceci au détriment de l'émission des raies ultimes des éléments à l'état de trace. Ceci pourrait en outre expliquer le fait que la sensibilité des dosages du soufre et du phosphore est différente selon que le matériau de base est l'acier ou l'aluminium ([4]).

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) G. Balloffet et J. Romand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 733.

([2]) W. Finkelburg et Th. Peters, *Handbuch der Phys.*, Springer Verl., 28, II, 1957, p. 79.

([3]) G. Balloffet et J. Romand, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1964.

([4]) J. Romand et G. Balloffet, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 641.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE. — *Fréquences de valence du groupement carbonyle d'une série d'acides et d'esters benzoïques mono- et disubstitués. Relation avec le* pK *des acides.* Note (*) de M. **Daniel Peltier**, Mlle **Annick Pichevin**, M. **Pierre Dizabo** et Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Paul Pascal.

De nombreux travaux ont essayé de relier la fréquence de valence du groupement C=O avec les propriétés chimiques des molécules carbonylées (1).

Dans cette Note sont rapportés les résultats concernant 14 acides benzoïques, 61 acides toluiques substitués et 51 esters méthyliques correspondants (2). Les mesures des fréquences $\nu_{C=O}$ ont été faites en solution dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations égales ou inférieures à M/100 (spectromètre Perkin-Elmer, modèle 21, prisme CaF_2). L'erreur relative sur les fréquences est de l'ordre de 1 cm^{-1}.

Acides et esters benzoïques monosubstitués par un groupement X.

Substituant en 2.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
1.....	NO_2	2,47	1759	1714	1744
2.....	Cl	3,03	1755	1705	–
3.....	Br	2,88	1755	1710	1743
4.....	H	4,24	1742	1696	1728
5.....	I	2,93	1752	1708	1739
6.....	OH	3,08	1696	1662	1683
7.....	NH_2	4,77	1708	1670	1698

Substituant en 3

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
8.....	NO_2	3,53	1750	1706	1736
9.....	Br	3,85	1746	1700	1733
10.....	OH	4,14	1743	1700	–
11.....	NH_2	4,40	1741	1696	–

Substituant en 4.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
12.....	NO_2	3,46	1751	1707	1735
13.....	Br	4,01	1745	1698	1732
14.....	NH_2	4,90	1731	1686	1716

Acides et esters métatoluiques substitués par un groupement X.

Substituant en 2.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
15.....	H	4,31	1740	1697	–
16.....	NO_2	2,91	1755	1712	1740
17.....	Cl	3,00	1751	1708	–
18.....	Br	2,90	1752	1709	–
19.....	OCH_3	3,84	1746	1697	–
20.....	OH	3,17	1693	1656	–
21.....	NH_2	4,92	1704	1667	1696

Substituant en 4.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
22.....	NO_2	3,65	1749	1704	–
23.....	Cl	4,07	1742	1697	–
24.....	Br	4,03	1743	1698	–
25.....	OH	4,68	1735	1690	–

Substituant en 6.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
26.....	NO_2	2,55	1760	1714	–
27.....	Cl	3,12	1754	1706	–
28.....	Br	3,00	1755	1708	–
29.....	OH	3,14	1696	1662	–
30.....	NH_2	4,89	1707	1670	1698

ACIDES ET ESTERS PARATOLUIQUES SUBSTITUÉS PAR UN GROUPEMENT X.

Substituant en 2.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
31.....	NO_2	2,68	1757	1711	1742
32.....	Cl	3,27	1750	1703	–
33.....	Br	3,09	1751	1706	–
34.....	H	4,40	1738	1695	–
35.....	OH	3,29	1696	1661	–
36.....	NH_2	5,04	1703	1667	1695

Substituant en 3.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
37.....	NO_2	3,62	1749	1704	–
38.....	Cl	4,06	1744	1698	–
39.....	Br	3,96	1743	1697	–
40.....	OH	4,32	1739	1696	–
41.....	NH_2	4,49	1737	1693	1724

ACIDES ET ESTERS ORTHOTOLUIQUES SUBSTITUÉS PAR UN GROUPEMENT X.

Substituant en 3.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
42.....	NO_2	2,98	1748	1703	1736
43.....	CN	3,16	1747	1702	–
44.....	Cl	3,43	1743	1699	1732
45.....	Br	3,36	1743	1699	1731
46.....	OH	3,83	1739	1696	1727
47.....	OCH_3	3,72	1741	1695	1729
48.....	OC_2H_5	3,73	1741	1695	1729
49.....	NH_2	3,92	1737	1694	1725
50.....	H	3,98	1740	1695	1727

Substituant en 5.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
60.....	NO_2	3,23	1748	1704	1735
61.....	CN	3,31	1747	1702	1734
62.....	Cl	3,63	1744	1698	1732
63.....	Br	3,58	1743	1697	1732
64.....	I	3,62	1743	1698	1731
65.....	OH	3,92	1741	1696	1730
66.....	OCH_3	3,84	1740	1694	1727
67.....	OC_2H_5	3,86	1739	1694	1728
68.....	NH_2	4,14	1739	1694	1728

Substituant en 4.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
51.....	NO_2	2,95	1749	1703	1733
52.....	CN	3,14	1748	1702	1733
53.....	Cl	3,75	1741	1696	1729
54.....	Br	3,77	1742	1696	1730
55.....	I	3,79	1741	1696	1729
56.....	OH	4,71	1734	1689	1722
57.....	OCH_3	4,54	1732	1687	1721
58.....	OC_2H_5	4,54	1732	1686	1720
59.....	NH_2	5,15	1725	1682	1717

Substituant en 6.

	X.	pK.	Acide $\nu_{C=O}$ mono.	Acide $\nu_{C=O}$ ass.	Ester $\nu_{C=O}$.
69.....	NO_2	2,40	1761	1715	1747
70.....	Cl	2,75	1756	1712	1742
71.....	Br	2,71	1757	1711	1742
72.....	I	2,70	1755	1709	1740
73.....	OCH_3	3,46	1749	1704	1737
74.....	OC_2H_5	3,51	1749	1704	1737
75.....	OH	3,53	1684	1646	1669
76.....	NH_2	3,73	1698	1660	1697

Dans les spectres des acides, la fréquence $\nu_{C=O}$ du dimère carboxylique est régulièrement inférieure de 40 à 45 cm^{-1} à la fréquence $\nu_{C=O}$ du monomère.

Dans les spectres des esters méthyliques, sauf pour les esters ortho-aminés, la fréquence $\nu_{C=O}$ est systématiquement abaissée de 13 cm^{-1} en moyenne par rapport à celle de l'acide monomère.

Par rapport au pK, on est amené à distinguer plusieurs cas :

a. Pour les acides monosubstitués sans substituant en ortho ou avec un

substituant en ortho autre que OH, NH_2 ou CH_3 et pour les acides disubstitués sans substituant ortho, la méthode des moindres carrés conduit à l'expression

(I) $$\nu_{C=O\ \mathrm{mono}} = 1785{,}5 - 10{,}5\ \mathrm{pK}.$$

b. Pour les acides orthotoluiques substitués en 3, 4 ou 5, on obtient par le même moyen :

(II) $$\nu_{C=O\ \mathrm{mono}} = 1779{,}8 - 10{,}3\ \mathrm{pK},$$

soit un glissement général vers les basses fréquences de 5 cm^{-1} environ. Ce fait paraît dû à l'attraction du groupement CH_3 sur le carbonyle ([3]).

c. Pour les acides orthotoluiques substitués en 6, on constate que la fréquence remonte et obéit approximativement à la relation (I). Pour ces molécules, le groupement CO ne peut sans doute rester dans le plan du noyau benzénique.

d. Pour tous les acides possédant un groupement OH ou NH_2 en ortho, on obtient par suite de la chélation un fort abaissement de fréquences : 55 cm^{-1} environ pour les OH ; 30 cm^{-1} environ pour les NH_2.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, Bd 26, S. FLUGGE, Berlin, 1958 ; L. J. BELLAMY, *The infra-red Spectra of Complex Molecules*, London, Methuen et Co Ltd, 2e éd., 1958 ; R. N. JONES et C. SANDORFY, *Technique of Organic Chemistry*, 9, 1956, A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, Inc. New-York.

([2]) D. PELTIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 994.

([3]) J. LASCOMBE, P. GRANGE, et M.-L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 773.

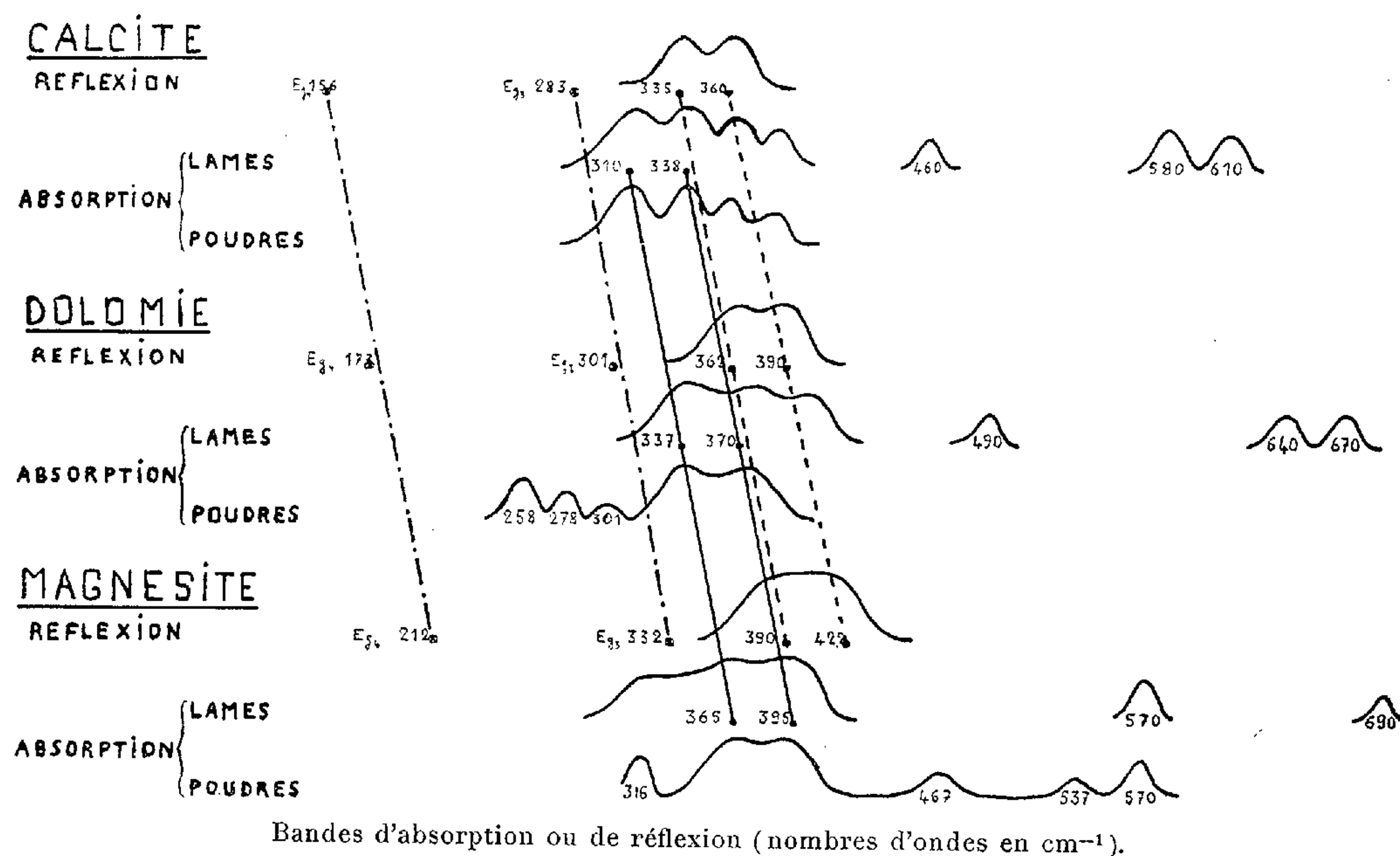
PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Les fréquences fondamentales des vibrations externes de la calcite, de la dolomie et de la magnésite actives en absorption.* Note (*) de Mlle **JEANNINE LOUISFERT**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Détermination par absorption et réflexion, pour la calcite, la dolomie, et la magnésite, des fréquences fondamentales des vibrations externes. Calcite : 310, 176, 86 cm^{-1} (E_u); 338, 105 cm^{-1} (A_{2u}). Dolomie : 337, 190, 101 cm^{-1} (E_u); 370, 125, 88 cm^{-1} (A_u). Magnésite : 365, 210, 110 cm^{-1} (E_u); 392, 140 cm^{-1} (A_{2u}).

Dans les carbonates métalliques, on distingue les « vibrations internes » de l'ion CO_3^{--} et les « vibrations externes », qui se rapportent au réseau cristallin. Nous avons étudié ces dernières entre 200 et 700 cm^{-1} environ, pour la première fois par absorption (calcite, dolomie, magnésite) et pour la première fois par réflexion (magnésite), en opérant soit en lumière naturelle sur des lamelles orientées, soit sur des poudres cristallines et en utilisant une série de spectrographes à simple ou double faisceau, équipés avec des prismes en KBr,

CsBr ou CsI. Rappelons que la calcite et la magnésite, de symétrie D_{3d}, possèdent cinq vibrations externes actives en absorption, par ordre de fréquences décroissantes : E_{u_3}, E_{u_4}, E_{u_5}, et A_{2u_2}, A_{2u_3}. La symétrie C_{3i} de la dolomie lui donne six vibrations externes actives en absorption : E_{u_3}, E_{u_4}, E_{u_5}, et A_{u_2}, A_{u_3}, A_{u_4}.

Nous avons déjà attribué (1) aux vibrations E_{u_3} et A_{2u_2} de la calcite, respectivement les nombres d'onde de 310 et 338 cm^{-1}. *Nous nous proposons d'interpréter le spectre de vibration de ces trois carbonates entre* 250 *et* 700 cm^{-1} *en utilisant nos déterminations par absorption et en rappelant que ces trois carbonates*



Bandes d'absorption ou de réflexion (nombres d'ondes en cm^{-1}).

appartiennent au système rhomboédrique, la calcite contenant à la maille, deux atomes de Ca, *la dolomie un atome de* Ca *et un atome de* Mg, *et la magnésite deux atomes de* Mg.

1. Interprétation des mesures (vibrations fondamentales). — *a. Principes et méthode d'interprétation.* — La figure représente, pour chaque carbonate, et dans les différentes conditions expérimentales (réflexion sur des cristaux, absorption par des lamelles ou des poudres cristallines), les positions et les intensités approximatives des bandes mesurées. *Pour en déduire les vibrations fondamentales*, autorisée par la remarque précédente, nous admettons que, *en passant de la calcite à la dolomie et à la magnésite, les fréquences attribuables à une même vibration se placent sensiblement sur une droite. Pour chaque type de vibration, si l'on connaît les fréquences pour deux de ces carbonates, on en déduit pratiquement celle du troisième.*

Cette méthode présente l'avantage de permettre l'interprétation de nos

spectres, qui se montrait très difficile en raison de la mauvaise définition des bandes. On remarquera aussi que les fréquences externes E_{g_3} et E_{g_4}, déterminées par d'autres auteurs au moyen des spectres de diffusion, se placent correctement sur deux droites parallèles.

b. Réflexion. — Sensiblement parallèle aux deux droites précédentes, nous pouvons tracer à partir de la fréquence du maximum de réflexion de la calcite, correspondant à A_{2u_2}, une droite permettant de déterminer les trois fréquences de réflexion. Calcite, 360; dolomie, 390; magnésite, 422 cm^{-1}.

De même à partir de la fréquence du maximum de réflexion correspondant à E_{u_3} de la calcite, nous arrivons à : calcite, 335 ; dolomie, 362 ; magnésite, 390 cm^{-1}.

c. Absorption. — La même méthode nous conduit à la détermination des fréquences des vibrations fondamentales :

Calcite A_{2u_2}, 338; dolomie A_{u_2}, 370; magnésite A_{2u_2}, 395 cm^{-1};
» E_{u_3}, 310 » E_{u_3}, 337 » E_{u_3}, 365 cm^{-1};

2. Interprétation des mesures (bandes de combinaison). — L'interprétation des bandes d'absorption, correspondant à des combinaisons de vibrations externes de ces carbonates, justifie le choix que nous venons de faire et permet de connaître les fréquences d'autres vibrations externes.

Indiquons, sans tarder, que, pour les symétries des cristaux examinés, les combinaisons binaires permises par les règles de sélection représentent la somme d'une vibration active en Raman et d'une vibration active en infrarouge. Connaissant les fréquences Raman, les fréquences infrarouges se déduisent aisément dans l'hypothèse précédente de la linéarité des déplacements en allant de la calcite à la magnésite.

Pour permettre de choisir entre les différentes possibilités d'interprétation ainsi offertes pour la détermination des modes de vibration, la connaissance des maxima de réflexion de la calcite se montre un guide précieux. Ceux-ci, déterminés par Rubens [1] et confirmés par nos mesures, ont été identifiés par J. Cabannes [3] comme se rattachant respectivement aux modes de vibrations suivants : E_{u_3}(330 cm^{-1}), E_{u_4}(182 cm^{-1}), E_{u_5}(106 cm^{-1}), A_{2u_2}(357 cm^{-1}), A_{2u_3}(106 cm^{-1}).

Pour utiliser ces nombres, nous rappellerons que les fréquences de maxima d'absorption (ν_A) et de réflexion (ν_R) se relient par la formule de Havelock [4] : pour une même vibration, leurs fréquences respectives se présentent, pour les carbonates, comme assez rapprochées et telles que : $\nu_R > \nu_A$. Sans entrer dans plus de détails, en tenant compte de l'anharmonicité dans les combinaisons, nous proposons les choix suivants :

Calcite : 610 cm^{-1} : $E_{g_3} + A_{2u_2}$; 584 : $E_{g_3} + E_{u_3}$; 460 : $E_{g_3} + E_{u_4}$; 385 : $E_{g_3} + A_{2u_3}$; 362 : $E_{g_3} + E_{u_5}$.

Soit, avec $E_{g_3} = 283$; $E_{g_4} = 156\ \text{cm}^{-1}$:

$$A_{2u_2} = 338, \quad E_{u_3} = 310, \quad E_{u_4} = 176, \quad A_{2u_3} = 106, \quad E_{u_5} = 86\ \text{cm}^{-1}.$$

Dolomie : 670 cm⁻¹ : $E_{g_3} + A_{u_2}$; 640 : $E_{g_3} + E_{u_3}$; 404 : $E_{g_3} + E_{u_5}$; 490 : $E_{g_3} + E_{u_4}$; 301 : $E_{g_4} + A_{u_3}$; 278 : $E_{g_4} + E_{u_5}$; 258 : $E_{g_4} + A_{u_4}$.

Soit, avec $E_{g_3} = 301$, $E_{g_4} = 177\ \text{cm}^{-1}$:

$$A_{u_2} = 370, \quad E_{u_3} = 337, \quad E_{u_4} = 190, \quad A_{u_3} = 125, \quad E_{u_5} = 101, \quad A_{u_4} = 88\ \text{cm}^{-1}.$$

Magnésite : 690 cm⁻¹ : $E_{g_3} + E_{u_3}$; 570 : $E_{g_4} + E_{u_3}$; 537 : $E_{g_3} + E_{u_4}$; 467 : $E_{g_3} + A_{2u_3}$; 316 : $E_{g_4} + E_{u_5}$.

Soit, avec $E_{g_3} = 332$, $E_{g_4} = 212\ \text{cm}^{-1}$:

$$E_{u_3} = 365, \quad E_{u_4} = 210, \quad A_{2u_3} = 140, \quad E_{u_5} = 110\ \text{cm}^{-1}.$$

Conclusion. — Les fréquences ainsi obtenues confirment notre hypothèse générale. *Pour chaque vibration fondamentale, en prenant la moyenne arithmétique entre les nombres de la calcite et de la magnésite, on obtient bien, pour la dolomie, une fréquence voisine des fréquences observées.*

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. Louisfert, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 940.

(2) H. Rubens et Th. Liebisch, *Berliner Berichter*, 1919, p. 198-219, 876-900.

(3) J. Cabannes, *Revue Scientifique*, **80**, 1942, p. 407.

(4) T. H. Havelock, *Proc. Roy. Soc.*, (A), **86**, 1912, p. 1-4, **105**, 1924, p. 488-500.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge à basse température du sel de Seignette deutéré cristallisé* (7 500 — 5 300 cm⁻¹). Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié, entre 7 500 et 5 300 cm⁻¹, à la température ambiante ou mieux à — 180°C, un monocristal de sel de Seignette deutéré à 96 %. Les bandes d'absorption s'interprètent par des combinaisons et nous pouvons confirmer entièrement les conclusions que nous avons données précédemment avec un cristal du même sel non deutéré.

Nous avons étudié, avec un spectrographe à réseau (560 traits/mm) et à miroirs, entre 7 500 et 5 300 cm⁻¹, un monocristal deutéré à 96 % de sel de Seignette, que nous devons à M. Chapelle. Il a été refroidi avec de l'azote liquide dans un cryostat (1) et présente les dimensions 9 × 19 × 7 mm suivant les axes cristallographiques x, y, z.

Nous avons choisi la zone de 7 500 à 5 300 cm⁻¹ de préférence à la région où se trouvent les vibrations fondamentales parce que, tant qu'il s'agit d'harmoniques et de combinaisons, les absorptions sont bien moindres que dans la

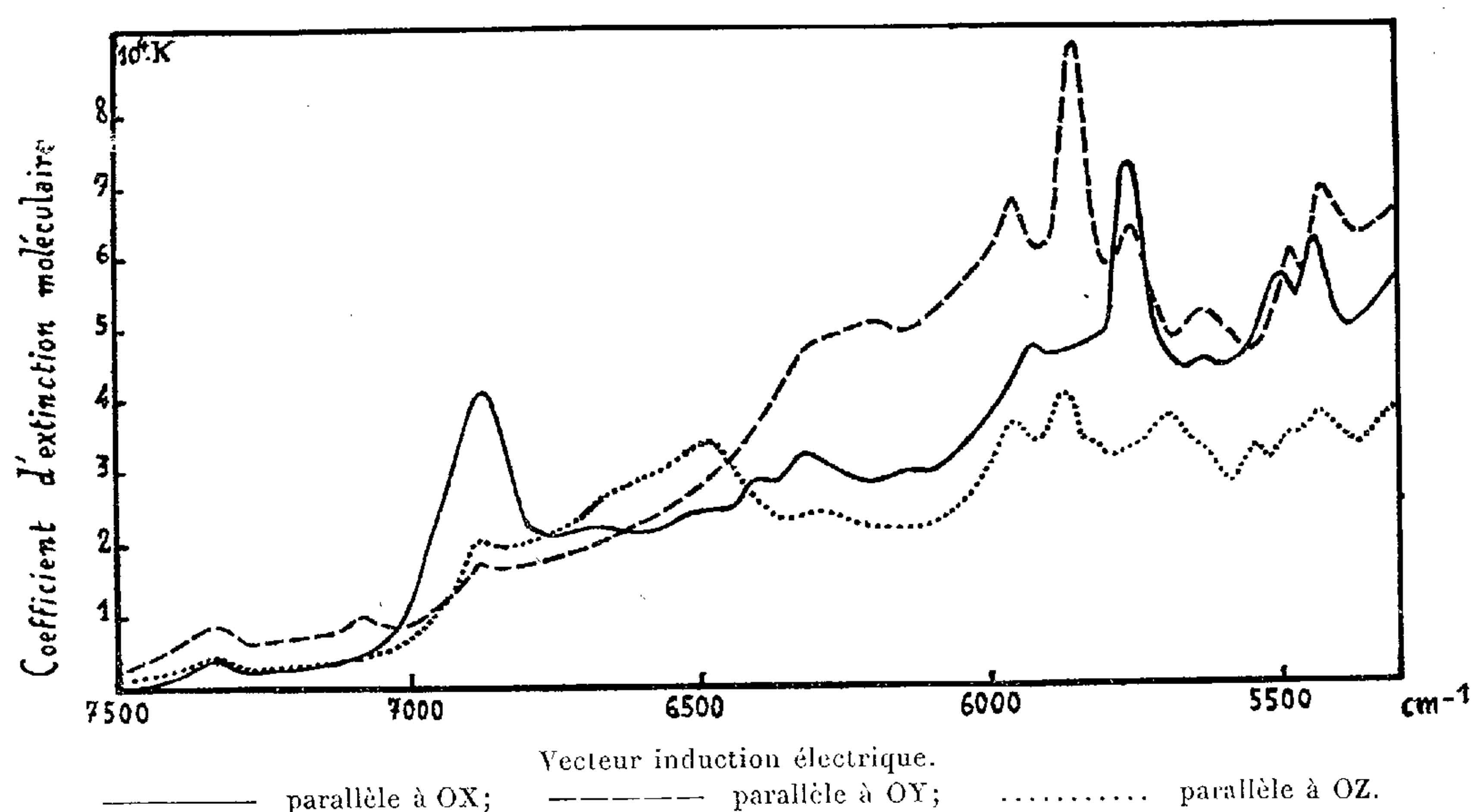
région des fondamentaux et permettent l'utilisation de lamelles d'épaisseur pas trop réduite alors que, dans la région des fondamentaux, nos essais n'ont pas donné, jusqu'à présent, de résultats par suite des difficultés expérimentales, que nous espérons vaincre par la suite, pour la taille de lamelles très minces et convenablement orientées.

Nous retrouvons, avec le sel de Seignette deutéré, les mêmes conclusions que nous avions indiquées avec le sel de Seignette non deutéré ([2]), en particulier : 1° l'individualité des quatre molécules d'eau; 2° la différence des spectres d'absorption suivant la polarisation; 3° la possibilité d'interpréter le spectre par des combinaisons.

Relativement au sel de Seignette « léger », l'individualité des molécules d'eau s'observe même à la température ordinaire, alors qu'elle n'apparaissait pas avec le composé non deutéré. Cette individualité s'accentue lorsque l'on refroidit à — 180°C le composé deutéré.

Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Baker et Webber ([3]), qui postulent l'identité des quatre molécules d'eau.

Dans les courbes ci-dessous nous avons porté en ordonnées le coefficient d'extinction moléculaire ([2]) et en abscisses les nombres d'ondes.



Vecteur induction électrique.
———— parallèle à OX; — — — — parallèle à OY; .... parallèle à OZ.

Les positions des bandes d'absorption en cm^{-1} sont données dans le tableau suivant, pour des radiations dont le vecteur induction électrique est polarisé parallèlement à OX, OY, OZ. ν_1, ν_2, ν_3 représentent les vibrations de la molécule D_2O; $\nu_1(OD)$, $\nu_2(OD)$ et $\nu_1(CD)$, $\nu_2(CD)$ les vibrations de valence respectives des groupements OD et CD de l'ion tartrique deutéré; $\nu_1(OH)$,

ν_2(OH) les vibrations de valence des groupements OH de l'ion tartrique non deutéré. Ces dernières correspondent aux bandes les plus fortes de cette région.

OX.....	7340 faible	inexistant	6877 très intense	inexistant
OY.....	7340 faible	7080 faible	6874 faible	inexistant
OZ.....	7340 faible	7080 très faible	6874 faible	6494 intense
	$3\nu_1$(OD)	$3\nu_2$(OD)	$2\nu_1$(OH)	$2\nu_2$(OH)
OX.....	6398 faible	6322 faible	inexistant	5923 faible
OY.....	inexistant	inexistant	5967 intense	inexistant
OZ.....	inexistant	inexistant	5965 intense	inexistant
	$3\nu_1$(CD)	$3\nu_2$(CD)	$\nu_1+\nu_2+\nu_3$	ν_1(OH) + ν_2(OD)
OX.....	inexistant	inexistant	5761 très intense	5630 faible
OY.....	5862 très intense	inexistant	5766 intense	5630 intense
OZ.....	5877 intense	5825 faible	inexistant	inexistant
	$\nu_1+\nu_2+\nu_3$	ν_1(OD) + ν_2(OH)	$\nu_1+\nu_2+\nu_3$	$\nu_1+\nu_2+\nu_3$

On remarque ainsi l'existence de bandes correspondant à l'ion tartrique « demi lourd » qui se traduisent par les combinaisons $\nu_1(\mathrm{OH})+\nu_2(\mathrm{OD})$ et $\nu_1(\mathrm{OD})+\nu_2(\mathrm{OH})$.

Étude de l'anharmonicité des vibrations des groupements oxhydriles. — La connaissance de 6877 : $2\nu_1$(OH) et 3520 : ν_1(OH)-anharmonicité mesurée 82 cm^{-1} conduit à une constante d'anharmonicité $x = 2{,}33$ %. On en déduit l'énergie de dissociation D par la formule $x = h\nu/4\mathrm{D}$, soit $\mathrm{D} = 37\,800$ cm^{-1} = 108 kc, contre le nombre de 110 kc donné par les tables pour la liaison OH.

De même, à partir de $2\nu_2(\mathrm{OH}) = 6\,494$ cm^{-1} et en conservant $x = 2{,}33$ %, on déduit : $\nu_2(\mathrm{OH}) = 3\,322$ cm^{-1}.

La formule précédente, avec $\mathrm{D} = 37\,800$ cm^{-1} et $3\nu_1(\mathrm{OD}) = 7\,340$ cm^{-1}, fournit : $x = 1{,}67$ % et conduit à $\nu_1(\mathrm{OD}) = 2\,531$ cm^{-1}, ou encore, avec $3\nu_2(\mathrm{OD}) = 7\,080$ cm^{-1}, on trouve $x = 1{,}53$ % et $\nu_2(\mathrm{OD}) = 2\,431$ cm^{-1}.

Les combinaisons calculées :

$$\nu_1(\mathrm{OH}) + \nu_2(\mathrm{OD}) = 3\,520 + 2\,431 = 5\,951\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$\nu_2(\mathrm{OH}) + \nu_1(\mathrm{OD}) = 3\,322 + 2\,531 = 5\,853\ \mathrm{cm}^{-1}$$

font apparaître, avec les bandes mesurées à 5 923 cm^{-1} (spectre OX) et 5 825 cm^{-1} (spectre OZ), une anharmonicité de 28 cm^{-1} dans les deux cas.

Orientation des vibrations. — $2\nu_1$(OH) et $\nu_1(\mathrm{OH})+\nu_2(\mathrm{OD})$, d'une part, $2\nu_2$(OH) et $\nu_2(\mathrm{OH})+\nu_1(\mathrm{OD})$, d'autre part, possèdent la même polarisation, respectivement x et z. Comme on pouvait le prévoir, les vibrations OH déterminent la polarisation.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. Lecomte, *Revue d'Optique*, 34, n° 1, 1955, p. 22.
(2) M. P. Bernard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1012.
(3) A. N. Baker et D. S. Webber, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 689.

RAYONS X. — *Nouvelle étude du spectre* L *du germanium.* Note (*) de Mme **Annie Lucasson-Lemasson**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude du spectre d'absorption L du germanium a été reprise en vue de déterminer les positions de la discontinuité d'absorption L_I et des structures d'absorption correspondantes aux discontinuités L_{II} et L_{III}.

Dans une Note antérieure [1], j'ai décrit les discontinuités d'absorption L_{II} et L_{III} du germanium et j'ai déterminé leurs longueurs d'onde (L_{II} = 9,923 Å, L_{III} = 10,187 Å). J'avais utilisé, sur le spectrographe à focalisation sous vide de Mlle Y. Cauchois [2], un cristal analyseur de gypse. Ce dispositif donne, sur une plaque tangente au cylindre de focalisation, dans la région L_{III} du germanium, une dispersion de 45.10^{-3} Å/mm, soit 5,3 eV/mm. Pour préparer les écrans d'absorption, j'avais vaporisé sous vide sur une feuille support d'aluminium d'un micron d'épaisseur, une couche de germanium dont l'épaisseur fut évaluée par pesée à 1 μ. Tous les spectres obtenus présentaient du côté des petites longueurs d'onde par rapport à la discontinuité d'absorption une décroissance anormale de noircissement du cliché (visible sur la figure 1 *b*) dans la région où se situent les structures d'absorption. Les positions de celles-ci n'étaient pas mesurables. D'autre part, il ne m'avait pas été possible d'observer la discontinuité d'absorption L_I du germanium.

J'ai alors repris de nombreux spectres d'absorption en faisant varier systématiquement :

— l'épaisseur des écrans absorbants (entre 0,1 et 1 μ);

— la température du support (entre 20 et 400° C) lors de la préparation des écrans par évaporation thermique;

— le traitement thermique imposé à l'écran après sa réalisation.

La structure cristalline des écrans était contrôlée par des diagrammes de diffraction électronique d'échantillons d'épaisseur convenable préparés chacun dans les mêmes conditions que l'écran correspondant. J'ai vérifié que les dépôts de germanium vaporisés sur sel gemme donnent toujours initialement un diagramme de corps amorphe, constitué de trois halos correspondant aux espacements suivants :

$$d_1 = 3,37 \text{ Å}, \qquad d_2 = 1,84 \text{ Å}, \qquad d_3 = 1,19 \text{ Å}.$$

Les résultats sont en accord avec des résultats antérieurs, par exemple avec ceux de J. J. Trillat [3]. Je faisais alors recristalliser le germanium en le chauffant sous vide à 520° C. Le diagramme de diffraction électronique est celui du germanium cubique type diamant (a = 5,65 Å). Les anneaux sont fins, et correspondent à des distances réticulaires qui

diffèrent sensiblement des espacements précédents. Pour pouvoir effectuer ces recuits, il n'est pas possible d'utiliser les mêmes feuilles support en aluminium que dans les expériences précitées (1). En effet, au contact direct du germanium, il se forme un eutectique qui fond à 423° C. Les supports d'aluminium étaient donc, au préalable, recouverts par vaporisation sous vide d'une couche de béryllium de 0,5 μ d'épaisseur avant de

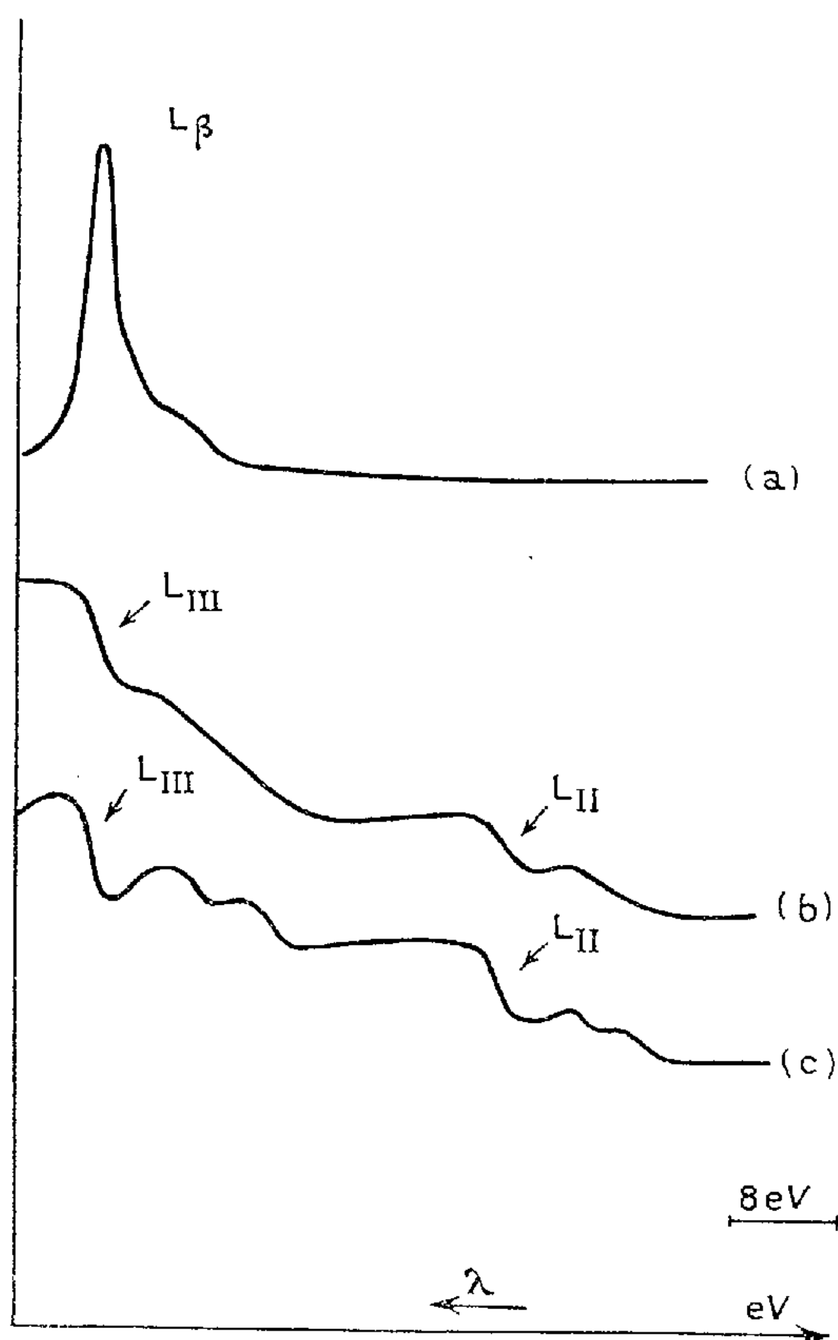


Fig. 1.

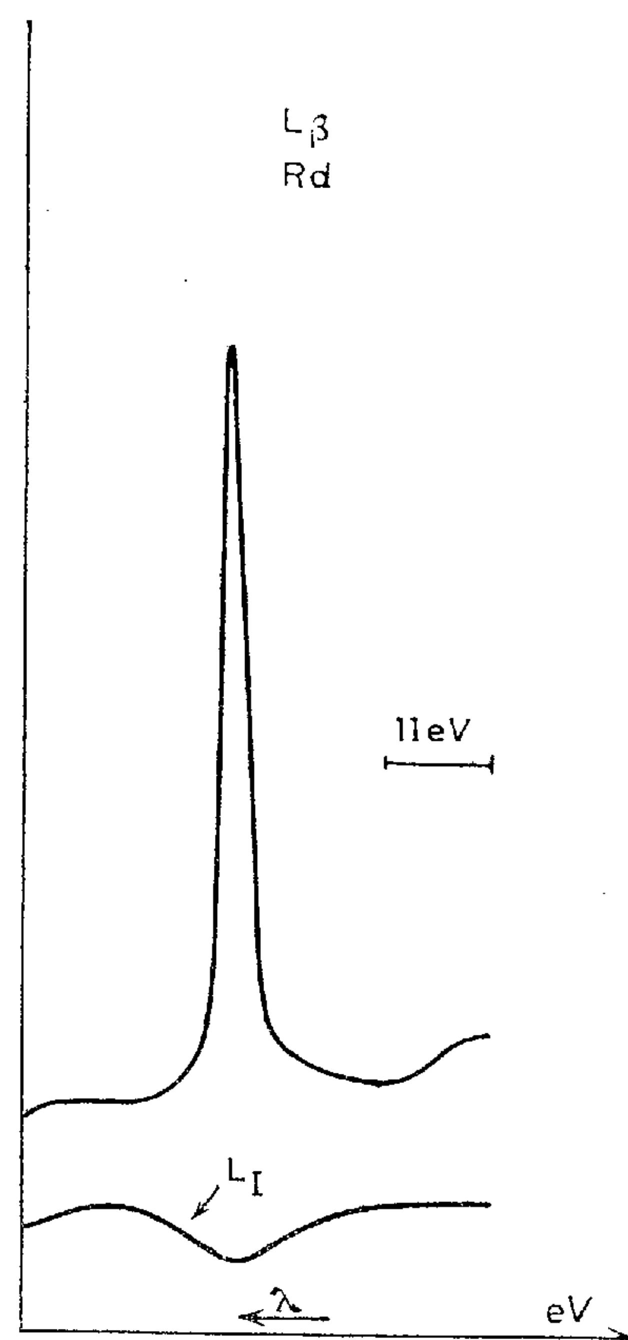


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes microphotométriques des spectres d'émission et d'absorption L du germanium.
a. germanium cristallisé, émission L_β;
b. germanium amorphe } absorption L.
c. germanium cristallisé }

recevoir leur dépôt de germanium. La fragilité des écrans rend difficile cette suite d'opérations. Lorsque le germanium est recristallisé et refroidi lentement, les spectres d'absorption montrent nettement, à la place de la région de noircissement anormal signalée précédemment, des structures d'absorption (*fig.* 1 *c*). Les distances des structures d'absorption correspondante sont réunies dans un tableau ci-dessous. Les figures 1 *b* et 1 *c* donnent l'allure de courbes dessinées à partir de microphotogrammes

originaux de spectres d'absorption obtenus avec un écran de germanium respectivement avant et après recristallisation.

Distances en électrons-volts entre la discontinuité L_{III} *ou* L_{II} *et les structures correspondantes.*

L'incertitude probable est de 0,5 eV.

		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
L_{III}	0	1,6	5,6	8,5	11	14,5	–
L_{II}	0	1,6	5,6	–	–	13,5	18

D'autre part, j'ai pu mesurer la position de la discontinuité d'absorption L_I du germanium. Celle-ci est difficile à observer, car le choix de la tension d'excitation du rayonnement continu et de l'épaisseur optimum de l'écran absorbant se montre assez critique. L'épaisseur convenable de l'écran absorbant a été déterminée par des essais systématiques : elle est d'environ 0,3 μ dans les conditions de mes expériences. La figure 2 représente une courbe déduite d'un microphotogramme correspondant à un cliché. On remarque, en particulier, que la discontinuité forme le bord de grande longueur d'onde d'une large raie blanche (maximum d'absorption). Une raie blanche a aussi été trouvée sur les spectres d'absorption K du germanium et mesurée au laboratoire par H. Hulubei et Y. Cauchois [4]. Les raies de référence qui ont servi à la détermination de la longueur d'onde de la discontinuité L_I sont les raies L_α et L_β du rhodium en deuxième ordre. Les résultats de ces mesures sont reportés ci-dessous.

$$\lambda = 8,773 \text{ Å}.$$

Largeur de la discontinuité : $2,0 \pm 0,2$ eV;
Distance de la raie blanche à L_I : $4,2 \pm 0,2$ eV.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3059.

(2) *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.

(3) *Le Vide*, n° **64**, 1956, p. 190.

(4) *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 316.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Périodes des niveaux excités du gadolinium* 155. Note(*) de M. **Michel Vergnes**, présentée par M. Francis Perrin.

Les niveaux excités du gadolinium **155** ont été étudiés. Les photons de 86,5 et 105,4 keV désexcitent deux niveaux de 86,5 et 105,4 keV dont j'ai pu mesurer les périodes : $T_{1/2}(86,5) = 5 \pm 1.10^{-9}$ sec et $T_{1/2}(105,4) \leq 1,2.10^{-9}$ sec. La mesure des coefficients de conversion montre que les deux photons sont de nature E_1.

La désintégration ${}^{155}_{63}\mathrm{Eu} \rightarrow {}^{155}_{64}\mathrm{Gd}$ a déjà fait l'objet de plusieurs études ([1]) à ([7]). Les plus récentes ([6]) et ([7]) aboutissent, en bon accord, au schéma de niveaux donné figure 1, le seul point douteux étant l'ordre d'émission des deux photons de la cascade : 86,5 — 18,9 keV. La nature dipolaire électrique des photons de 86,5 et 105,4 keV paraît bien établie : ([1]), ([4]), ([6]), ([7]). Le spin mesuré de ${}^{155}_{64}\mathrm{Gd}$ est 3/2 ([8]); les deux premiers niveaux de rotation de spins 5/2 et 7/2 (60 et 145 keV) ont été obtenus par excitation coulombienne ([9]).

Cette étude a été entreprise en vue de préciser l'énergie du premier niveau d'excitation intrinsèque (18,9 ou 86,5 keV) et de mesurer les périodes des niveaux excités.

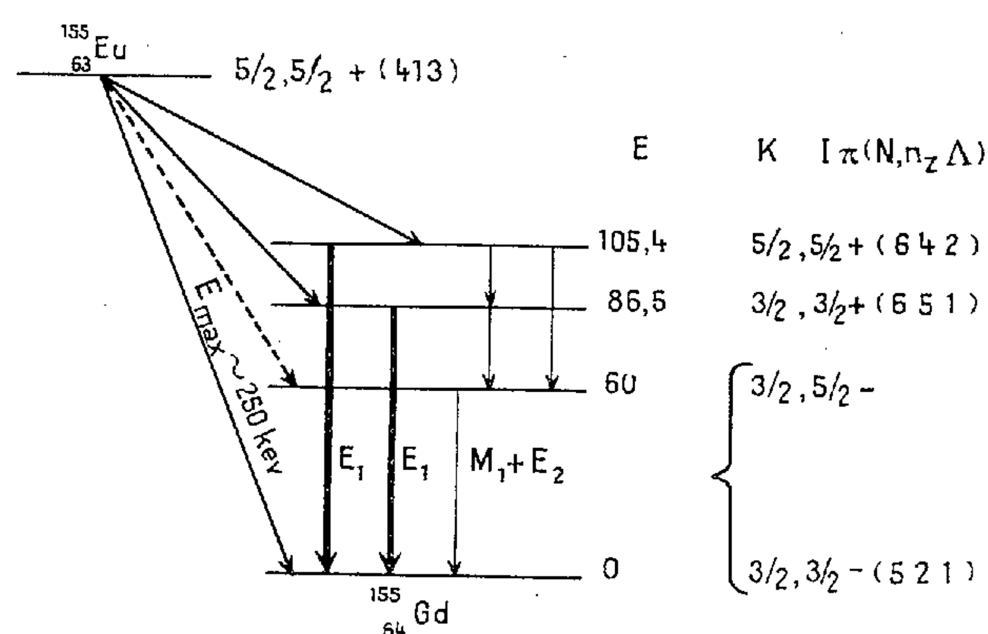
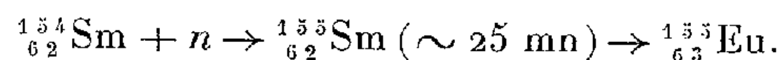


Fig. 1. — N, N_z, Λ sont les nombres quantiques asymptotiques ([10]).

Les sources ont été obtenues en irradiant 20 mg d'oxyde de samarium (Johnson-Matthey) pendant un mois à la pile P_2 de Saclay. ${}^{155}_{63}\mathrm{Eu}$ (période : 1,7 an) était produit par la réaction :



$$ {}^{154}_{62}\mathrm{Sm} + n \rightarrow {}^{155}_{62}\mathrm{Sm}\,(\sim 25\ \mathrm{mn}) \rightarrow {}^{155}_{63}\mathrm{Eu}. $$

${}^{153}_{62}\mathrm{Sm}$ (47 h) étant également produit ($\sim$200 mc), il a fallu attendre un mois avant de tenter une séparation chromatographique. Celle-ci, effectuée par M. Lederer au laboratoire d'Arcueil, a fourni une source contenant peu de matière, ce qui était nécessaire pour effectuer des coïncidences $\beta - \gamma$ (énergie maximum des $\beta \sim 150$ keV.

On voit sur le spectre β (*fig.* 2) les raies de conversion K de photons de 86,5, 105,4 et 122 keV (cette dernière raie étant due à la présence de ${}^{152+154}\mathrm{Eu}$). On peut mesurer $e^-_K(105,4)/e^-_K(86,5) < 0,9$). [On obtient seulement une limite supérieure car la raie $e^-_L(60)$ est confondue avec la raie $e^-_K(105,4)$.]

Au compteur à scintillation, on détecte des photons de 42, 86, 106 et 120 keV. Compte tenu des différences d'efficacité et d'échappement, on a

$$ \frac{I_\gamma(105,4)}{I_\gamma(86,5)} = 0,65 \pm 0,05. $$

Les seules coïncidences γ-γ attribuables au ${}^{153}_{64}$Gd sont produites par une cascade : 45-60 keV; les autres coïncidences étant dues à ${}^{152+154}$Eu présent.

J'ai pu, grâce à une installation de coïncidence « rapide-lente » déjà décrite ([11]) mesurer — en coïncidence β-γ — les périodes des niveaux excités :

$$T_{\frac{1}{2}}(\ 86,5\ \text{keV}) = 5 \pm 1.10^{-9}\ \text{s},$$

$$T_{\frac{1}{2}}(105,4\ \text{keV}) \leqq 1,2.10^{-9}\ \text{s}.$$

Le fait que les périodes soient différentes montre que le photon de 86,5 keV désexcite un niveau de 85,5 keV (et non le niveau de 105,4 keV).

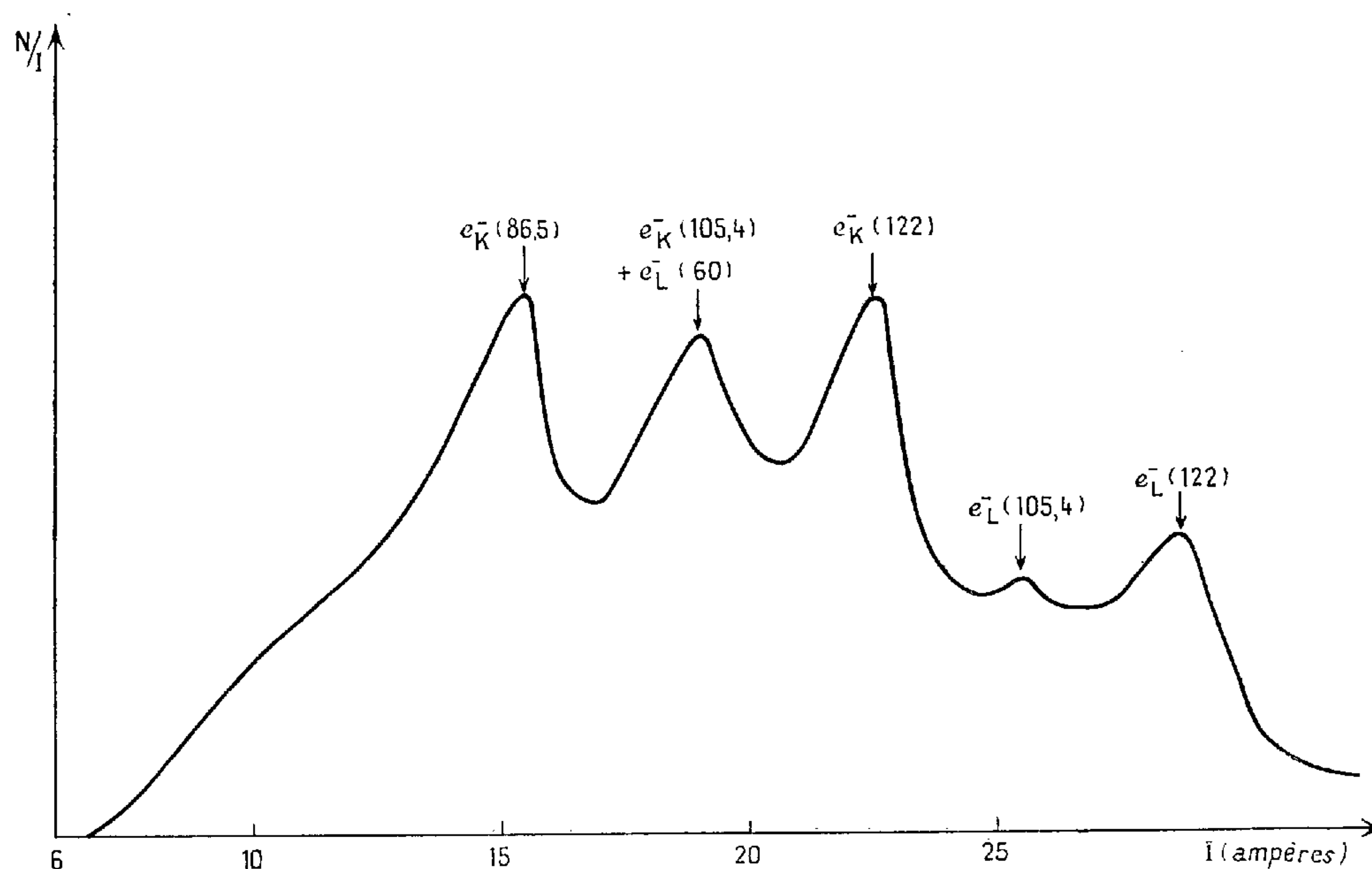


Fig. 2. — Spectre β.

Pour un retard supérieur à 10^{-8} s dans la voie β, nous n'observons en coïncidence que le photon de 86,5 keV et la raie X_K due à sa conversion. Nous pouvons ainsi obtenir : $\alpha_K(86,5) = 0,4 \pm 0,1$. Connaissant $e^-_K(105,4)/(e^-_K(86,5)$ et $I_\gamma(105,4)/I_\gamma(86,5)$, nous en déduisons $\alpha_K(105,4) < 0,75$. Ainsi se trouve confirmé le fait que ces photons sont tous deux des dipôles électriques.

Si nous appelons facteur d'interdiction le rapport $F = \tau_\gamma(\text{mesuré})/\tau_\gamma(W)$ [$\tau_\gamma(W)$ étant la vie moyenne théorique calculée grâce la formule de Weisskopf], nous obtenons

$$F(86,5) = 2,8 \pm 0,8.10^4 \quad \text{et} \quad F(105,4) \leqq 2,7.10^4.$$

L'une au moins de ces deux transitions est donc « interdite » (comme d'ailleurs toutes les transitions E_1 connues dans la région des terres rares où le noyau présente une déformation permanente). Une formule pour la probabilité de

transition — tenant compte de la déformation du noyau — a été donnée par Nilsson ([10]). Soit $\tau_\gamma(N)$ la vie moyenne ainsi calculée, nous pouvons définir un nouveau facteur d'interdiction : $F_N = \tau_\gamma(\text{mesuré})/\tau_\gamma(N)$.

On a

$$F_N(86,5) = 2 \pm 0,6 \qquad \text{et} \qquad F_N(105,4) \leq 7,5.$$

Cette théorie semble donc rendre compte correctement des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) J. A. Marinsky, L. E. Glendenin et F. Metzger, *M. I. T., NP.*, 1727, 1949.

([2]) W. C. Rutledge, J. M. Cork et S. B. Burson, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 775.

([3]) M. R. Lee et R. Katz, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 155.

([4]) E. L. Church, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 626.

([5]) V. S. Dubey, C. E. Mandeville et M. A. Rothman, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1430.

([6]) J. O. Juliano, Ph. D Thesis, *U. C. R. L.*, 3733, 1957.

([7]) F. Boehm et E. N. Hatch, *B. A. P. S.*, 2, n° 4, 1957, p. 231 (et Communication privée).

([8]) F. A. Jenkins et D. R. Speck, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 973; D. R. Speck; *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1725; W. Low, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1309.

([9]) N. P. Heydenburg et G. M. Temmer, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 983; E. M. Bernstein et H. W. Lewis, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1524.

([10]) S. G. Nilsson, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 29, n° 16, 1955.

([11]) M. Vergnes, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 579.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des ammoniacates de chlorure d'argent.* Note de MM. **Pierre Barret, Rodolphe de Hartoulari** et **Bernard Monneret**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En appliquant la méthode de Centnerszwer et Andrussov modifiée par R. Caillat, à l'étude de l'équilibre de dissociation de l'échantillon d'un ammoniacate de chlorure d'argent suspendu dans une balance à hélice de quartz, nous avons démontré l'existence d'un faux équilibre, très voisin de la courbe de dissociation de $AgCl, NH_3$ qui a été établie avec certitude.

Parmi les composés d'addition de molécules polaires sur les sels métalliques, les ammoniacates offrent un champ d'application particulièrement intéressant pour l'étude cinétique des réactions solide-gaz par les méthodes que nous avons préconisées ([1]).

Toutefois, malgré les très nombreuses études qui ont été consacrées à ces équilibres ([2]), d'importantes divergences subsistent entre les résultats des différents auteurs.

Dans le cas notamment des ammoniacates de chlorure d'argent, l'équilibre de dissociation du composé le moins riche en ammoniac est attribué selon les auteurs à $AgCl, 1,5\,NH_3$ ([3]) ou à $AgCl, NH_3$ ([4]); de plus, dans

le domaine de température de 45 à 65° C, spécialement exploré, les valeurs des tensions de dissociation ne sont pas établies avec certitude.

Nos recherches expérimentales ont été faites en trois étapes :

1° L'étude des équilibres a été reprise par la méthode de Centnerszwer et Andrussov ([5]) modifiée par R. Caillat ([6]). Dans cette méthode, l'échantillon est soumis à une élévation linéaire de température en fonction du temps sous une pression donnée du gaz de décomposition. Lorsque la température atteint la valeur de l'équilibre, cette pression varie brusquement par suite de la décomposition commençante du corps.

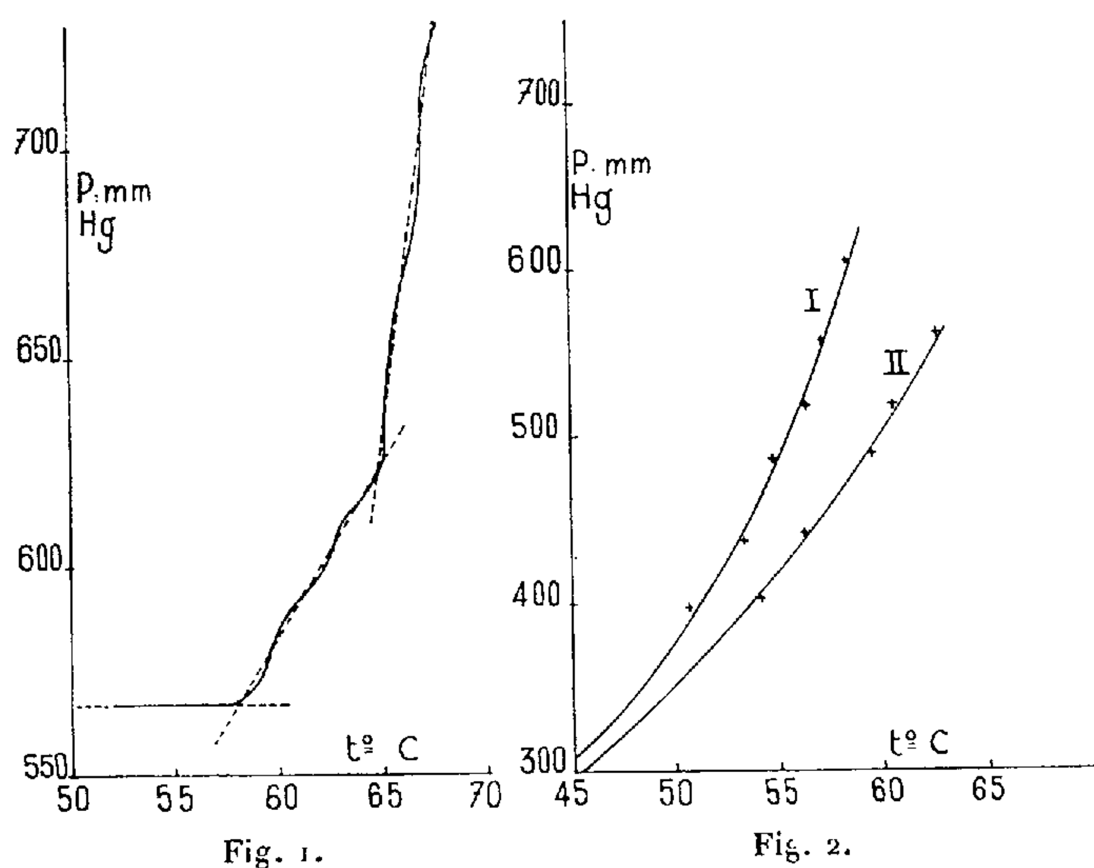


Fig. 1.

Fig. 2.

Nous avons apporté quelques perfectionnements au dispositif de R. Caillat, en réalisant l'enregistrement graphique simultané de la montée de la température et de la variation de pression (manomètre à mercure thermostatisé à résistance de platine).

2° L'analyse thermogravimétrique des composés étudiés a été faite en palier et en montée linéaire de température, sous pression d'ammoniac contrôlée, dans notre thermobalance enregistreuse à hélice de quartz ([7]).

3° La synthèse de ces deux méthodes a été réalisée en adaptant directement la méthode de Centnerszwer, Andrussov-Caillat, à l'étude des équilibres de dissociation de l'échantillon maintenu dans une balance à hélice de quartz de charge utile 1,5 g, et de forme spécialement étudiée.

Les résultats obtenus sont les suivants :

a. La première méthode a permis de déceler deux accidents successifs dans la courbe de pression en fonction de la température (*fig.* 1), les points obtenus à partir de pressions initiales variées se plaçant sur deux courbes rapprochées (I et II) du diagramme (P, t) (*fig.* 2). La correspondance,

pour les valeurs de la courbe I, entre la variation d'enthalpie tirée de l'équation $\text{Log}\, P = f(1/T)$ et les résultats des différents auteurs attribués selon le cas à AgCl, 1,5 NH_3 ou à AgCl, NH_3 est assez satisfaisante. Dans le domaine de températures étudié, nous obtenons $\Delta H = -10,5$ kcal.mole^{-1}, la moyenne des valeurs obtenues par Biltz et Stollenwerk [6] étant $\Delta H = -11,1$ kcal.mole^{-1}.

Par contre, l'existence de la courbe II ne paraît pas avoir été signalée.

b. La nature exacte de ces courbes a été établie en mettant en œuvre la seconde méthode et en exerçant un contrôle supplémentaire à l'aide de la troisième : 1. A température constante : $t = 58^\circ$ C $\pm 0^\circ,1$, et sous une pression d'ammoniac nettement supérieure à la pression d'équilibre : P = 726 mm Hg, la réaction d'addition de l'ammoniac sur AgCl anhydre se traduit par une variation de masse $(m - m_0)/m_0 = 11,6/100$ correspondant exactement à la formation de l'ammoniacate AgCl, NH_3 et non pas AgCl, 1,5 NH_3.

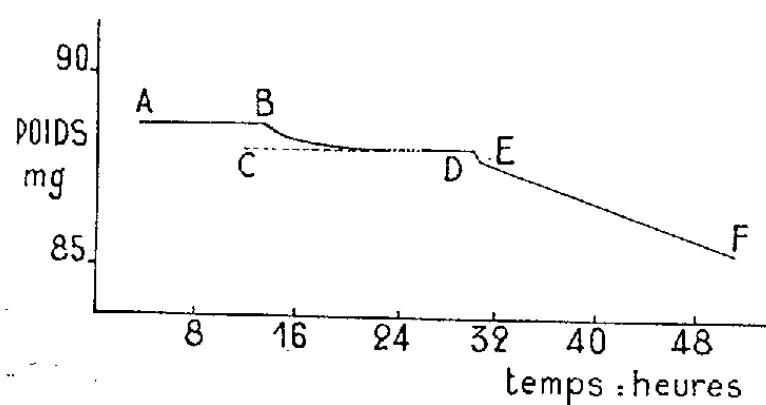


Fig. 3.

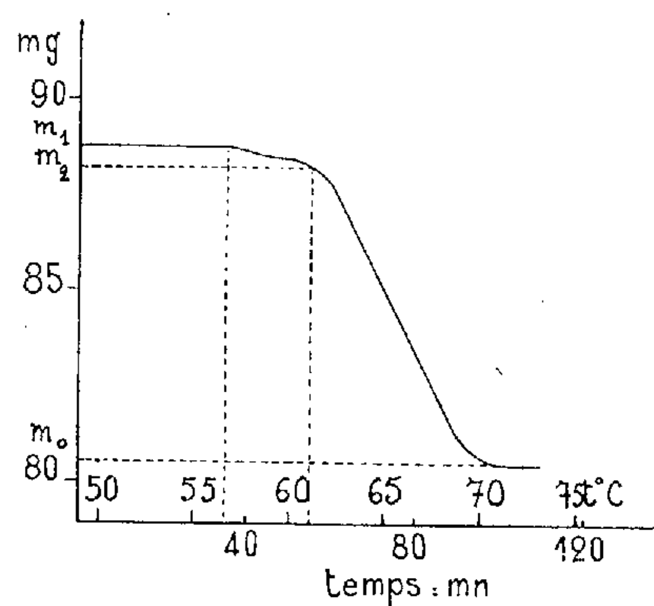


Fig. 4.

2. A la même température, un abaissement progressif de la pression permet de situer le début de la décomposition à $P_0 = 560$ mm Hg, c'est-à-dire pour le point correspondant de la courbe I (*fig.* 3, point B).

3. Si l'on fixe alors la pression à une valeur $P_1 = 520$ mm Hg, située à la même température entre la courbe I et la courbe II (*fig.* 2), la décomposition se poursuit mais la masse de l'échantillon tend presque aussitôt vers un palier CD et la réaction s'arrête après le départ d'un faible pourcentage d'ammoniac : 7,5 %.

4. En amenant la pression à une valeur P_2 légèrement inférieure au point correspondant de la courbe II, toujours pour la même température, on provoque une reprise de la dissociation (*fig.* 3, DE) avec une vitesse notable et croissante.

5. Si l'on interrompt cet amorçage après quelques minutes et qu'on ramène la pression à la valeur P_1, on n'observe pas, comme on aurait pu s'y attendre si la courbe II avait été un véritable équilibre, une recombi-

naison de l'ammoniac. Au contraire, la décomposition se poursuit avec une vitesse représentée par la pente du segment EF. Ce phénomène est parfaitement reproductible, mais l'absence complète de réversibilité traduit l'existence d'un faux équilibre sans doute d'origine cinétique.

Ces résultats sont confirmés par une analyse thermogravimétrique de AgCl, NH_3, en montée linéaire de température réalisée dans la balance à hélice de quartz, sous une pression d'ammoniac de 515 mm Hg, et, à partir d'une température de 51°,5, la courbe enregistrée (*fig.* 4) décèle un premier palier, et l'amorce d'un second, le rapport des ordonnées de ces paliers étant bien de l'ordre de $(m_2 - m_0)/(m_1 - m_0) = 92,5$ %; on constate aussi un accord satisfaisant entre les températures t_1 et t_2, et les points des courbes I et II (*fig.* 2) correspondant à la même pression.

Par contre, les courbes de recombinaison en palier de température, même sous une pression très peu supérieure à la pression d'équilibre de AgCl, NH_3 ne permettent pas de déceler d'accident en rapport avec la courbe II.

En conclusion, nous avons confirmé l'existence de l'ammoniacate AgCl, NH_3 et les valeurs des propriétés thermodynamiques qui s'y rattachent, et mis en évidence l'existence d'un faux équilibre lorsque l'échantillon est partiellement décomposé (AgCl, 92,5 % NH_3); l'origine de ce faux équilibre sera examiné dans une publication ultérieure.

(1) P. Barret et R. Perret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1459.
(2) Publication en cours (*Bull. Soc. Chim. Fr.*).
(3) M. Isambert, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1868, p. 5-130.
(4) W. Biltz et W. Stollenwerk, *Z. anorg. Chem.*, 1920, p. 114-174.
(5) M. Centnerszwer et L. Andrussow, *Z. Phys. Chem.*, 1924, p. 11-79.
(6) R. Caillat, *Thèse Sc. Phys.*, Paris, 1945 (n° 2975).
(7) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 376.

TENSION SUPERFICIELLE. — *Sur la rupture de la pellicule superficielle des liquides en rotation.* Note (*) de MM. **Marius Borneas** et **Jean Băbuția**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans trois Notes antérieures (1), (2), (3) un de nous a signalé l'apparition d'un effet d'augmentation de la tension superficielle des liquides mis en rotation. Dans quelques domaines plus restreints de température, l'augmentation disparaît pour l'une des substances, laissant même apparaître un abaissement (3). Les résultats obtenus jusqu'ici sur cet effet rotocinétique dans diverses conditions de température ont été quasi qualitatifs, à cause du dispositif expérimental insuffisant. Pour effectuer des recherches précises, il faut mesurer la température à des intervalles

de temps les plus courts possibles et exactement au moment de la rupture de la pellicule superficielle.

Dans ce but, l'appareil de mesure (thermomètre ou thermocouple) doit se trouver à chaque instant dans le liquide, près de l'anneau du tensiomètre Lecomte de Nouy. D'autre part se pose la question : quelle influence a la présence de cet appareil sur la rupture de la pellicule.

Dans la présente Note nous donnons les résultats obtenus en mesurant la force à la rupture des liquides en rotation, en comparaison avec ceux au repos, dans le cas où l'on pose dans la cuvette un cylindre vertical de verre de diamètre 0,5 cm. Le cylindre a été disposé dans les six positions suivantes : près de la paroi de la cuvette, à la distance $2r$ de l'anneau ($r = 0,84$ cm étant le rayon de l'anneau), à la distance r de l'anneau, près de l'anneau, à l'intérieur de l'anneau très excentriquement, et au centre de l'anneau. La possibilité de placer le cylindre à l'intérieur de l'anneau a été assurée par une double suspension sur un bras en forme de fourche. Pour maintenir la température constante au cours des mesures, la cuvette avec le liquide a été entourée d'un réservoir à parois doubles, contenant de l'eau. La cuvette et le réservoir ont été mis en rotation avec la fréquence voulue.

Les tableaux suivants contiennent les angles à la rupture (avec des erreurs de 0,17 %) dans les cas divers. La notation 1 correspond au cas sans cylindre et 2 à 7 aux cas où le cylindre est placé dans les positions énumérées ci-dessus, dans le même ordre.

	Alcool éthylique.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
En repos	70° 30′	70° 30′	70° 30′	70° 30′	70° 42′	69° 39′	70° 30′
En rotation	72 18	70 06	69 18	64 33	63 39	63 39	72 15

	Benzène.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
En repos	85° 50′	85° 36′	85° 36′	85° 36′	86° 03′	85° 16′	85° 47′
En rotation	86 30	86 04	85 41	85 24	85 12	85 00	86 30

	Toluène.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
En repos	84° 42′	84° 36′	84° 21′	84° 24′	84° 51′	84° 18′	84° 42′
En rotation	84 57	87 39	87 05	85 11	84 03	85 03	87 57

	Acide lactique.						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
En repos	122° 47′	123° 09′	123° 09′	123° 09′	123° 24′	121° 03′	122° 45′
En rotation	124 46	124 35	124 30	124 30	123 58	121 00	124 47

De l'examen de ces tableaux nous pouvons tirer les observations importantes suivantes :

1° La présence, toute proche, du cylindre à l'extérieur de l'anneau a comme résultat une augmentation de l'angle à la rupture au repos, et au contraire, une diminution en rotation;

2° La présence du cylindre à l'intérieur de l'anneau, très excentriquement, a comme résultat une diminution de l'angle à la rupture, en repos et aussi en rotation;

3° Entre les valeurs mesurées sans cylindre et celles mesurées avec le cylindre au centre de l'anneau, n'existent pas de différences supérieures aux erreurs expérimentales. Par suite, les déterminations sur l'effet rotocinétique en relation avec la température, peuvent être faites simplement — au moins pour quelques liquides —, par le placement de l'appareil de mesure au centre d'un anneau d'un diamètre égal ou bien plus grand que celui indiqué ci-dessus.

L'étude du phénomène dans ces conditions forme l'objet des recherches futures.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) M. Borneas et E. Kalman, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1710.

(2) M. Borneas et E. Kalman, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 944.

(3) M. Borneas et E. Kalman. *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2256.

(*Institut polytechnique de Timisoara.*)

ÉLECTROCAPILLARITÉ. — *Cinématographie d'une électrode à goutte de mercure portée à un potentiel rapidement variable. Étude de la courbe électrocapillaire parcourue en* 0,025 s. Note (*) de Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Paul Pascal.

La cinématographie très rapide d'une électrode à goutte confirme nos prévisions antérieures; de plus elle met en évidence, en courant alternatif, un déplacement du maximum électrocapillaire en fonction de l'âge de la goutte.

Nous avons signalé (1) que l'application d'une tension alternative (seule ou superposée à une tension continue) à une électrode à goutte pouvait largement modifier la période d'égouttage (du jet à une goutte toutes les 8 s dans l'exemple cité) par suite essentiellement de la variation de tension interfaciale σ en fonction du potentiel. En admettant une courbe électrocapillaire parabolique, et une tension sinusoïdale de période T, nous prévoyions des vibrations périodiques de la colonne du réservoir de période T et T/2, et des fluctuations du poids des gouttes. Nous proposions une équation approchée de la courbe oscillographique $V(t)$.

Ces prévisions ont été confirmées et précisées en filmant à grande vitesse [2] (440 images par seconde) la formation d'une goutte de mercure pur à l'extrémité inférieure d'un capillaire de verre dans différents électrolytes. La goutte est polarisée alternativement. La tension aux bornes de la cellule électrolytique est relevée en fonction du temps sur l'écran d'un oscillographe cathodique et filmée au 1/24e de seconde par une deuxième caméra.

Les premiers résultats publiés ici sont tous relatifs à une même série d'expériences : source de tension, 15 V; tension efficace maximum aux bornes de la cellule 500 mV; courant, maintenu sinusoïdal, de fréquence, 40 c/s; électrolyte support seul, sans autre cation que le mercure provenant de la corrosion des électrodes : SO_4H_2 N. Vie moyenne d'une goutte, 3,5 s.

La goutte est soumise à des pulsations. Deux images prises à 0,0022 s d'intervalle ne sont pas superposables (*fig.* 1).

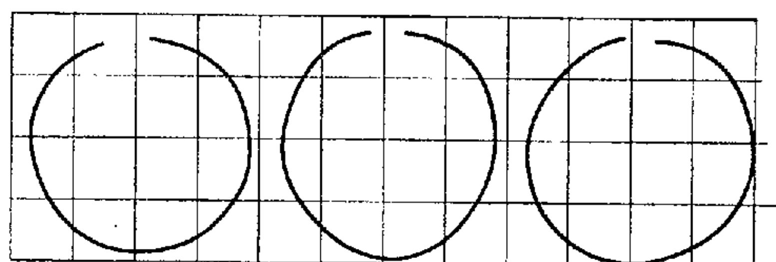


Fig. 1. — Exemple de trois images successives de la goutte (au 1/440e de seconde).

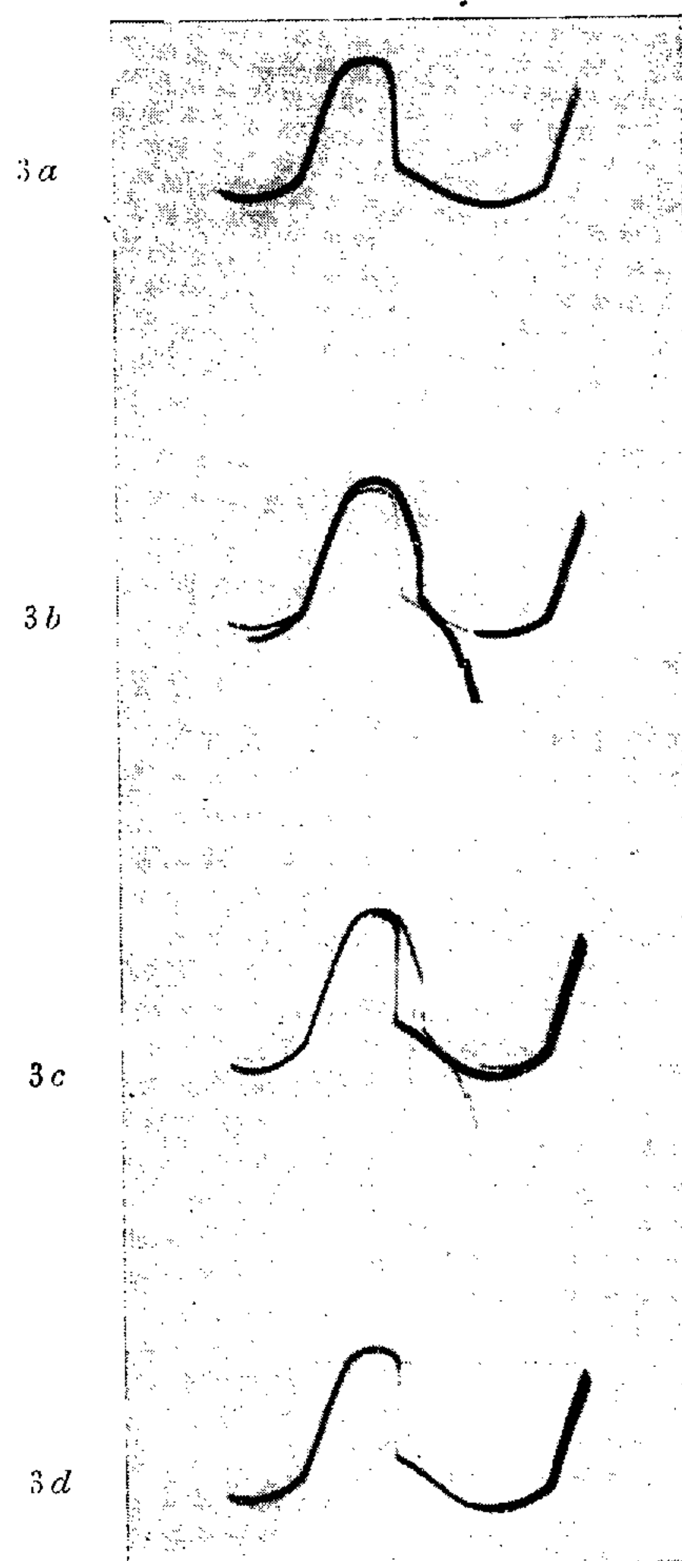
A chaque instant, l'équation statique de la goutte donne au point le plus bas A situé à la distance z de l'orifice : $mgz = 2\sigma/r$, si l'on assimile par raison de symétrie axiale, les deux rayons de courbure principaux en A : $R_1 = R_2 = r$; et si mg est le poids de la goutte; on vérifie sur la projection que l'aire de la section reste pratiquement constante pendant 1/40e de seconde, et l'on en déduit que la variation de mg peut être négligée en première approximation. Sur cette projection on mesure $z(t)$ et $r(t)$ (au facteur de grandissement près). On en déduit aisément la courbe : $\sigma(t) = (mg/2)\,rz = \mathrm{K}rz$ (*fig.* 2) dont l'allure est caractéristique dès que la goutte est formée.

La courbe oscillographique (*fig.* 3) donne la différence de potentiel $\mathrm{V}(t)$ entre l'extrémité supérieure du capillaire et la grande électrode constituée par le mercure tombé au fond de la cuve. Cette dernière électrode est pratiquement impolarisable et fonctionne comme une électrode réversible au sulfate de mercure, de concentration faible. Pratiquement $\mathrm{V}(t)$ est donc le potentiel E de la petite électrode, rapporté à la grande, diminué de la chute ohmique : $\mathrm{V} = \mathrm{E} - \rho i_0 \sin\omega t$.

En première approximation, on négligera cette chute ohmique (toujours inférieure à 30 mV, la sensibilité utilisée de l'oscillographe étant de 300 mV eff/cm) pour la reprendre en compte ensuite.

La courbe $\sigma(\mathrm{V})$ (*fig.* 4), tracée à partir de $\sigma(t)$ et $\mathrm{V}(t)$ est donc analogue

à la courbe électrocapillaire. La coïncidence exacte à choisir entre les phases est ajustée de *manière univoque* : 1° par l'analogie avec l'approximation d'une courbe électrocapillaire parabolique et d'une tension sinu-



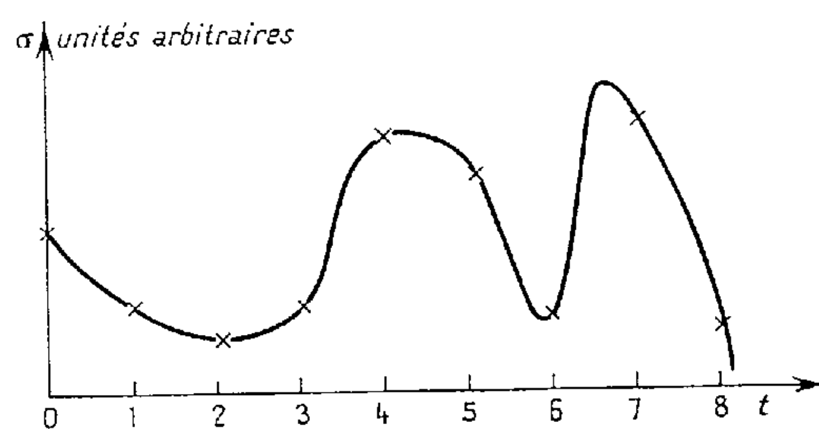


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — σ(*t*) : Allure d'une courbe σ(*t*) pendant un cycle de 1/40e de seconde.

Fig. 3. — V(*t*) : 3 *a*, goutte à son maximum; 3 *b*, 3 *c*, perturbations dues à la chute et à la naissance de la goutte suivante; 3 *d*, début d'une nouvelle goutte. Le maximum électrocapillaire correspond sensiblement au point d'inflexion de la partie négative de la courbe V(*t*).

soïdale; 2° par la condition que σ(V) soit reproductible dans le sens anodique et cathodique.

La courbe σ(V) s'écarte notablement d'une parabole. Sa dérivée changée de signe qui donne, en admettant que la composition du système reste constante [3], la variation de la charge superficielle en fonction du potentiel

présente une valeur maximum dans la région des potentiels positifs. Quant à la dérivée seconde, elle reproduit l'allure connue des courbes expérimentales capacité/potentiel.

Lorsque la goutte vieillit, on constate un déplacement progressif du maximum électrocapillaire jusqu'à une valeur voisine du potentiel d'équilibre du mercure dans la solution. C'est précisément au moment où les deux électrodes sont au même potentiel, pour le maximum de tension interfaciale, et un changement brusque du gradient de V(t), qu'a lieu la rupture et la chute de la goutte.

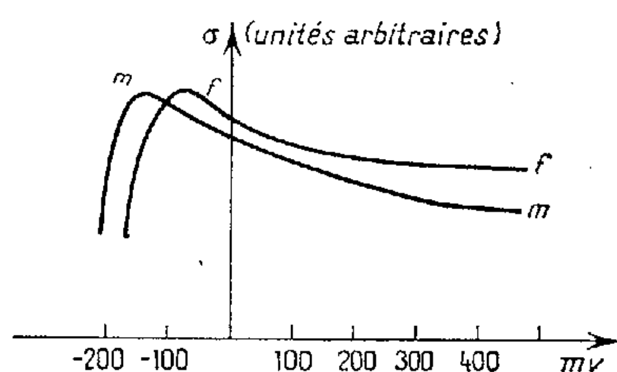


Fig. 4. — σ(V) : Positions moyenne et finale de la courbe électrocapillaire (m et f).

On suit aisément sur le film V(t) le déplacement continu du maximum électrocapillaire. La prise en compte de la chute ohmique due uniquement à la variation géométrique de la goutte irait en sens inverse. C'est donc l'impédance de la couche double qui entre en jeu. Simultanément la goutte se comporte comme un redresseur de tension. On assiste à un garnissage progressif de la goutte, chaque alternance du courant étant insuffisante pour éliminer les ions accumulés pendant l'alternance précédente.

La méthode nouvelle utilisée permet le tracé des variations très rapides de tension interfaciale. L'allure des courbes de capacité et de charge superficielle déduites mathématiquement de la courbe électrocapillaire expérimentale est analogue à celle des courbes expérimentales de la littérature. On montre que le maximum électrocapillaire se déplace au cours de la vie d'une même goutte, ce qui permettra de relier directement la forme des courbes de polarographie oscillographique aux données électrocapillaires et de comprendre les perturbations énormes de l'égouttage et leur hérédité, les ions adsorbés modifiant la valeur de la tension interfaciale à un potentiel donné. On comprend aussi comment la décharge d'ions a pour effet apparent de régulariser le débit du mercure, l'adsorption devenant plus difficile (⁴).

(*) Séance du 9 février 1959.

(¹) D. Laforgue-Kantzer, *Ann. Fac. Sc. Saïgon*, 1957, p. 19-25.

(²) Ce film a été réalisé grâce au Conseil supérieur de la Recherche scientifique.

([3]) *Voir*, par exemple, PARSONS in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Butterworths scient publ. London, 1954, p. 103-179.

([4]) D. LAFORGUE-KANTZER, résultats non publiés.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Évolution des courbes de polarisation d'électrodes monocristallines de zinc en fonction de leur orientation cristallographique.* Note (*) de M[lle] **ANTOINETTE HAMELIN**, présentée par M. Georges Chaudron.

On étudie les courbes de polarisation cathodique d'électrodes monocristallines de zinc présentant des orientations cristallographiques diverses. Pour une densité de courant donnée, on constate que la surtension est d'autant plus élevée que le plan étudié est plus proche du plan de base (0001).

Le potentiel d'une électrode de zinc plongeant dans une solution d'un sel de ce métal est lié à la densité de courant par une formule classique qui met en jeu deux types de facteurs ([1]) : ceux qui dépendent de la solution et ceux qui caractérisent la surface de l'électrode. Parmi ces derniers, l'orientation cristalline devrait, si l'on se réfère aux idées admises actuellement en électrochimie, jouer un rôle particulièrement important.

Certains auteurs ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) ont effectivement noté une certaine variation des caractéristiques des courbes de polarisation en étudiant des surfaces correspondant aux plans d'indices simples. Mais jusqu'à présent aucune loi expérimentale ne semble avoir pu être dégagée de ces mesures.

Le présent travail a été effectué en imposant à une électrode de zinc placée à la cathode une densité de courant donnée et en mesurant corrélativement son potentiel par rapport à une électrode de référence constituée par une plaque du même métal non soumise à polarisation. La densité de courant est imposée grâce à un dispositif potentiométrique à variation automatique synchronisé avec des dispositifs d'enregistrement, d'une part des intensités, d'autre part des potentiels. La vitesse de variation de la densité de courant est assez faible pour qu'on puisse considérer avec une bonne approximation que les courbes de polarisation obtenues à partir de ces mesures correspondent au régime stationnaire.

Les cathodes sont constituées par de petites surfaces planes monocristallines. Ces monocristaux de zinc sont préparés par solidification progressive à partir d'un germe monocristallin et leurs orientations déterminées par des diagrammes de Laue en retour; celles-ci sont reportées à $\pm 1^{\circ}$ sur le triangle stéréographique de la figure 1. Les échantillons subissent un polissage mécanique soigné suivi d'un polissage chimique; nous avons, par diffraction électronique, vérifié que dans ces conditions les surfaces des électrodes sont restées monocristallines.

Ces électrodes, disposées dans un support schématiquement représenté sur la figure 2, plongent dans une solution de sulfate de zinc 2M, maintenue

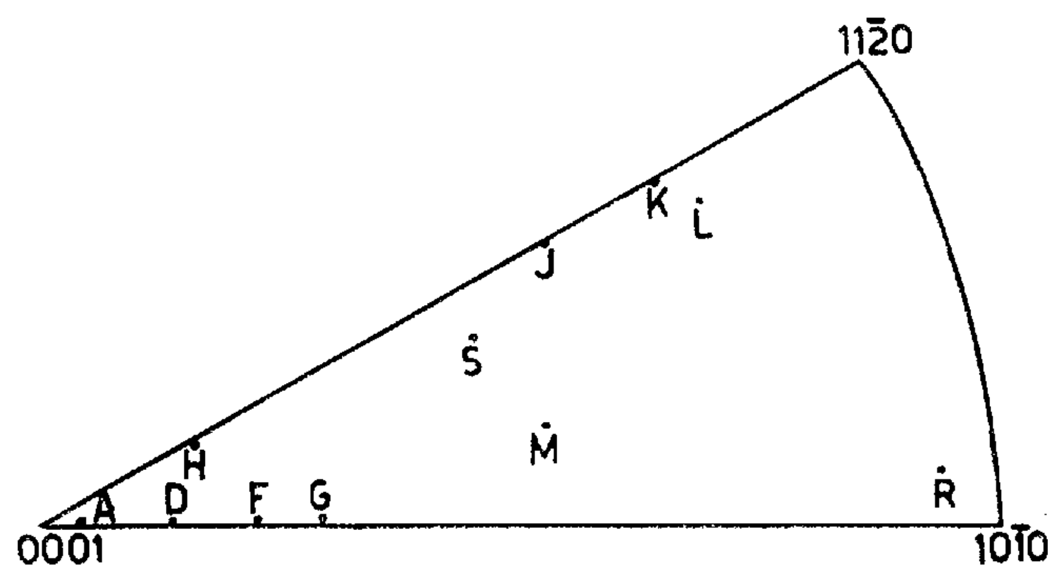


Fig. 1.

à 25° C ± 0,1°; l'oxygène dissous est préalablement éliminé par un long barbotage d'azote et les mesures sont effectuées sous une surpression de 20 mm de ce gaz; nous avons vérifié que la correction de diffusion est alors négligeable.

Les courbes de polarisation obtenues sont représentées schématiquement à la figure 3.

La représentation en coordonnées semi-logarithmiques de la courbe de

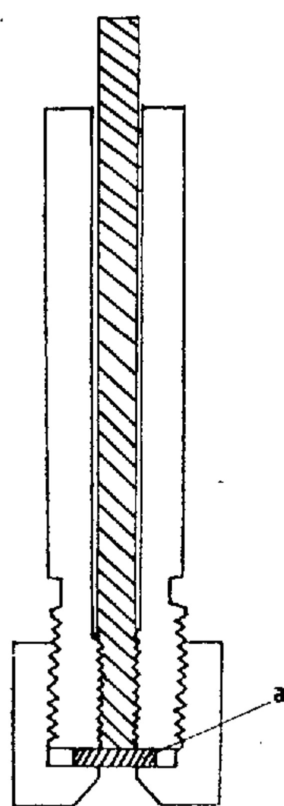


Fig. 2.

polarisation permet de déterminer l'exposant du terme exponentiel de la formule qui exprime la densité de courant en fonction de la polarisation et en particulier la constante a pour chaque orientation, ainsi que la valeur

du produit KM^{2+} [*voir* ([1])]. Le tableau ci-dessous rassemble les principaux résultats.

	ln KM^{2+} au potentiel thermodynamique.	*a*.
A	—1	0,84
D	-	-
F	—0,85	1,23
G	—1,55	2,50
H	—0,75	1,00
J	—0,76	1,80
K	—0,68	1,80
L	—0,63	1,86
R	—0,65	2,20
S	—0,45	1,44

Les densités de courant étant exprimées en ampères par mètre carré.

Il apparaît donc nettement que la surtension considérée à densité de courant fixe, croît régulièrement lorsque le plan de la surface de l'élec-

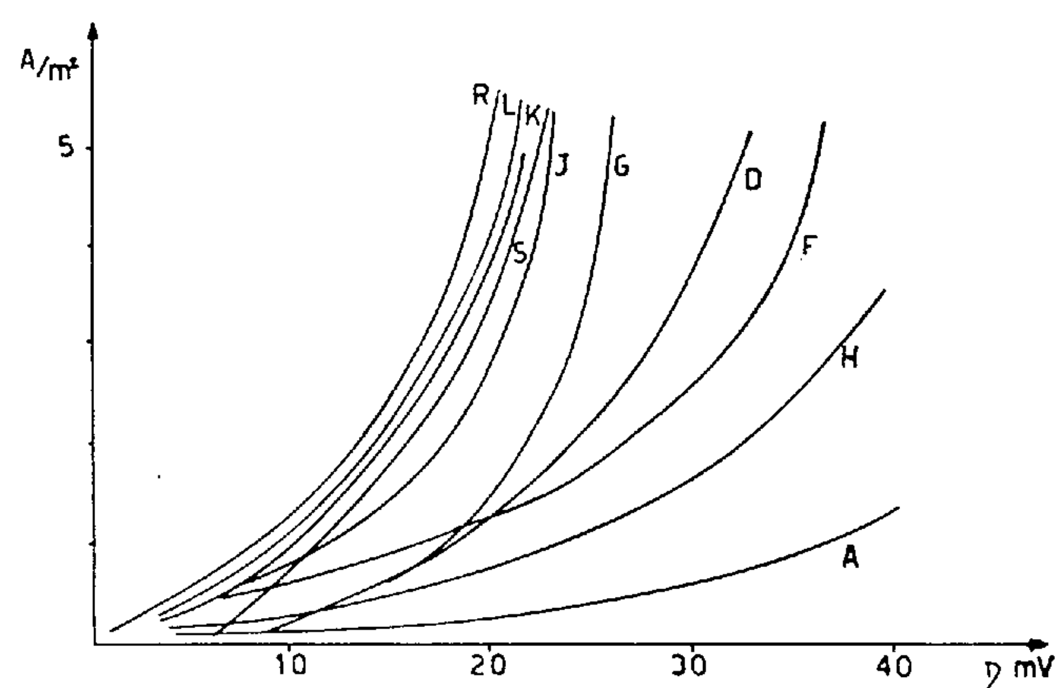


Fig. 3. — Ces lettres correspondent aux différentes orientations représentées par le triangle stéréographique de la figure 1.

trode se rapproche de l'hexagone de base (0001), si les densités de courant sont supérieures à 1,5 A/m².

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) *Voir*, par exemple : M. Bonnemay et A. Hamelin, *Comptes rendus*, **222**, 1945, p. 176.

$$I = KM^{\nu+} e^{\frac{aF\eta}{\nu RT}},$$

K et a, constantes qui dépendent de l'état superficiel;
$M^{\nu+}$, activité de l'ion métal;
η, surtension.

([2]) R. Piontelli, U. Bertocci et C. Templenizza, *Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett.*, **91**, 1957, p. 347-354 et 378.

([3]) R. Piontelli, G. Poli et L. Paganini, *Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett.*, 91, 1957, p. 355-370.

([4]) N. S. Akhmetov et G. S. Vozdvizhenskii, *Zhur. Priklad.*, 29, 1956, p. 1196-1202.

([5]) R. Sroka et H. Fisher, *Z. Electrochem.*, 60, 1956, p. 109-118.

(*Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

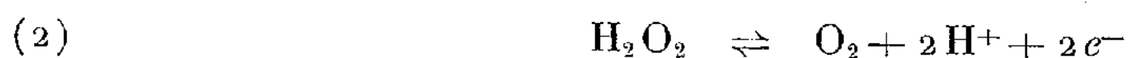
ÉLECTROCHIMIE. — *Utilisation de l'électrode à gouttes de mercure comme électrode de zéro : Application à l'étude du comportement des solutions de titane en présence d'eau oxygénée.* Note (*) de MM. **Pierre Viallet** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En 1954 D. Kern ([1]) publiait une étude polarographique du couple (H_2O_2, O_2) en solution aqueuse, dont l'originalité résultait de l'emploi de l'électrode à gouttes de mercure comme électrode de zéro. Les bases théoriques de ce travail ont été développées par Goto et Tachi ([2]) d'une part, Tamamushi et Tanaka de l'autre ([3]).

D'après ces auteurs, le potentiel du point d'intersection entre la courbe représentant le courant résiduel, et celle obtenue pour une solution contenant à la fois l'oxygène dissous et de l'eau oxygénée, est donné par la relation :

(1) $$E_i = E^0 + \frac{RT}{2F} L \frac{[O_2]\gamma_{O_2}}{[H_2O_2]\gamma_{H_2O_2}} - \frac{RT}{F} pH.$$

Ce potentiel est celui pour lequel la réaction :



(2) $$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

ne progresse ni dans un sens ni dans l'autre.

D'après les auteurs cités précédemment, la relation (1) serait valable, même si la réaction (2) n'est pas réversible.

Les résultats de Kern sont en parfait accord avec la théorie. L'année suivante Kern ([4]) utilisait cette méthode pour étudier les solutions borate-eau oxygénée en mesurant le déplacement du potentiel E_i en fonction de la concentration en borate. Ce déplacement est donné par :

(3) $$\Delta E_i = 0{,}0296 \log\left(1 + \frac{[B]}{K}\right).$$

Nous avons envisagé l'application de cette méthode à une nouvelle étude du comportement des solutions de titane en présence d'eau oxygénée ([5]).

En admettant que chaque ion caractérisant la solution réagit sur une

seule molécule d'eau oxygénée, nous avons été amené à distinguer deux cas fondamentaux :

a. l'eau oxygénée réagit sur l'ion complexe du titane;

b. l'eau oxygénée réagit sur le titane non encore complexé.

Ces deux cas se distinguent très nettement l'un de l'autre par le sens de la variation de E_i en fonction du pH ou de la concentration en agent complexant.

Cette distinction étant faite, il est possible de déterminer :

— le nombre de groupement (OH) lié au titane dans la solution étudiée;

— le nombre de groupements d'agent complexant;

— la constante d'équilibre du complexe;

— le degré de polymérisation du titane.

Nous avons ainsi étudié, dans une zone de pH comprise entre pH 7 et pH 11, le couple titane-eau oxygénée en milieu sulfurique, oxalique, citrique et tartrique. Les résultats encore incomplets en ce qui concerne les solutions concentrées en titane, feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 16 février 1958.

(1) KERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4208.

(2) GOTO et TACHI, *Proc. of the Int. Polarog. Cong. in Prague*, Part I, p. 69.

(3) TANAKA et TAMAMUSHI, *Proc. of the Int. Polarog. Cong. in Prague*, Part I, p. 486.

(4) KERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5458.

(5) M. E. RUMPF, *Ann. Chim.*, II, 8, 1937, p. 456.

(*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la polygonisation d'aluminiums de différentes puretés.* Note (*) de M. **JEAN MONTUELLE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de notre étude sur la préparation de monocristaux d'aluminium possédant des orientations fixées à l'avance, nous avons déjà eu l'occasion de déterminer les facteurs qui provoquent l'apparition du phénomène de polygonisation et cette structure s'oppose à la recristallisation sous forme de cristaux uniques de grandes dimensions (1).

Dans la méthode de préparation de monocristaux d'aluminium par écrouissage critique et recuit, il est possible d'effectuer ce traitement, soit dans un four possédant une zone de température uniforme « recuit statique », soit par translation de l'éprouvette dans un four présentant un important gradient thermique « recuit dynamique » (2). Le tableau suivant montre l'influence de la pureté de l'aluminium sur l'apparition

du phénomène de polygonisation et, par suite, sur la possibilité de préparation des cristaux uniques.

Nature de l'aluminium.	Recuit statique.	Recuit dynamique.
99,7 %	gros cristaux	cristaux uniques
99,99 %	gros cristaux	petits cristaux polygonisés
99,999 % (zone fondue)	gros cristaux	petits cristaux polygonisés

Nous voyons qu'au-dessus d'une pureté de 99,99 %, la méthode des recuits dynamiques conduit toujours à l'obtention de cristaux polygonisés, ce qui explique l'échec de la technique de Burgers et Tiedema (3)

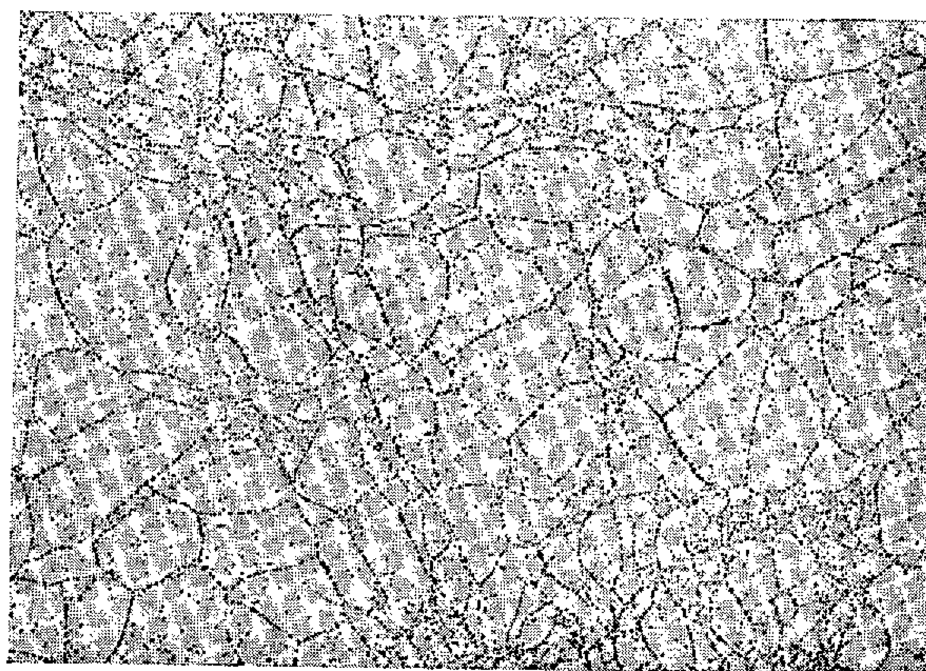


Fig. 1. — Al 99,99. Monocristal polygonisé par trempe et recuit à 630°. (G. × 8).

pour la préparation de cristaux uniques d'aluminium d'orientations déterminées à l'avance. Un recuit statique, par contre, donne lieu à la recristallisation sous forme de gros cristaux, et ceci quelle que soit la pureté du métal. Toutefois, il faut remarquer que, si l'on utilise l'aluminium purifié par zone fondue, on devra laminer et préparer les éprouvettes à la température de l'azote liquide de façon à éviter la recristallisation prématurée du métal; on sait, en effet, que cet aluminium recristallise très rapidement à la température ambiante (4). De plus, comme le déplacement des dislocations dans ce métal est extrêmement facile, il sera parfois possible d'observer la structure polygonisée si l'échantillon n'est pas placé sur une surface rigoureusement plane ou s'il existe un gradient de température, même minime, dans le four de recuit; cependant, cette sous-structure est toujours postérieure au développement des gros cristaux.

Bien entendu, tout cristal d'aluminium exempt de sous-structure, préparé par écrouissage critique et recuit statique, pourra être polygonisé ultérieurement par une légère déformation suivie d'un nouveau recuit. C'est ainsi que de Beaulieu (5) a montré que la sous-structure de polygonisation apparaît dans des cristaux uniques soumis à une trempe

à l'eau depuis 630°, et à un recuit à 630°. Mais la polygonisation peut également apparaître dans les cristaux uniques d'aluminium de titre au moins égal à 99,99 % soumis à des recuits dynamiques à 630° ([6]).

Il était intéressant de voir comment se présentait micrographiquement les sous-structures obtenues dans ces différentes techniques. Dans le cas de la trempe à l'eau suivie d'un recuit, les blocs de polygonisation ont des formes polyédriques et ne présentent pas d'orientation privilégiée (*fig.* 1); cette morphologie des sous-joints est liée au fait que les tensions de trempe sont réparties au hasard dans le cristal. Le recuit dynamique à 630°, par contre, provoque l'apparition d'une sous-structure possédant

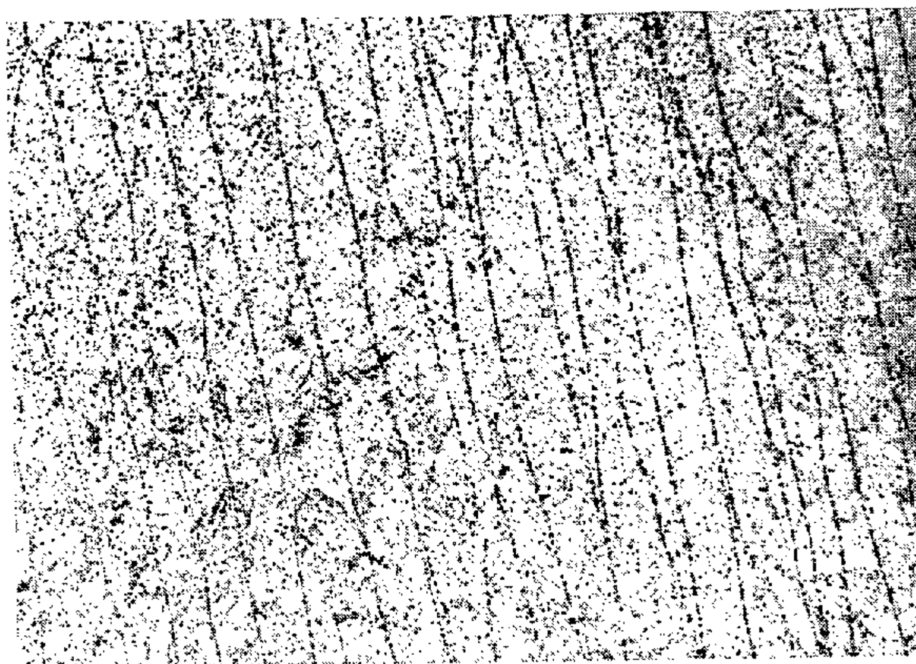


Fig. 2. — Al 99,99. Monocristal polygonisé par recuit dynamique à 630°. Attaque par l'eau régale fluorée. (G × 8.)

cette fois une orientation préférentielle : on constate que les parois où se rassemblent les dislocations se trouvent alignées perpendiculairement à l'axe de déplacement dans le four à gradient de température (*fig.* 2).

Nous avons également étudié la polygonisation qui se produit dans des monocristaux soumis à un écrouissage par allongement trop faible pour provoquer la recristallisation au cours d'un recuit prolongé à température élevée ([7]); ce mode de polygonisation donne toujours lieu à une sous-structure fine présentant des orientations privilégiées. La figure 3 présente, à titre d'exemple, une micrographie en fond noir obtenue sur un monocristal d'aluminium 99,995 %, d'orientation (111) $[\bar{4}31]$ qui a été allongé de 4 % et longuement recuit à 630° : on constate une alternance régulière de zones à petits sous-grains et de zones constituées par des sous-grains beaucoup plus importants. Les régions à petits sous-grains correspondent aux zones dans lesquelles se sont produit des bandes de pliage au cours de la déformation. Nous nous proposons d'étudier dans le détail la morphologie de ce type de polygonisation en fonction de l'orien-

tation cristallographique des cristaux uniques dans lesquels il prend naissance.

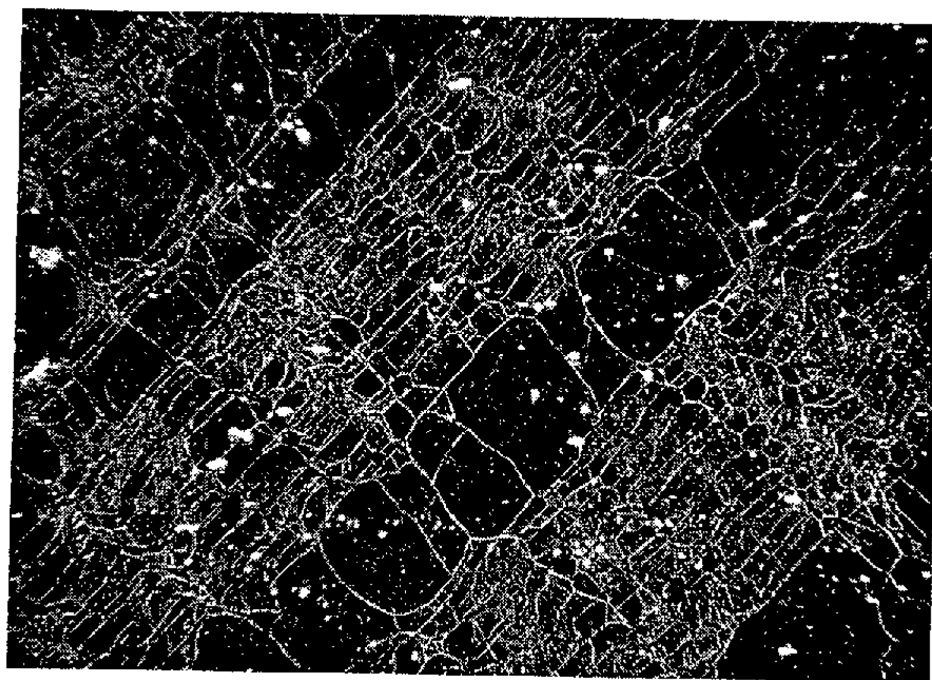


Fig. 3. — Monocristal d'aluminium à 99,995 %, polygonisé par allongement de 4 % suivi d'un recuit à 630°. Attaque de 10 h dans un réactif maintenu à 0° contenant les acides chlorhydrique, acétique et fluorhydrique. (G × 46.)

En conclusion, nous avons montré la diversité des formes, des orientations et des dimensions que peuvent prendre les sous-structures de polygonisation suivant les modes de déformation et de recuit adoptés pour en provoquer l'apparition.

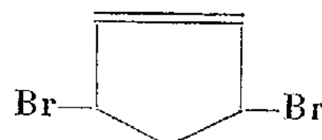
(*) Séance du 16 février 1959.

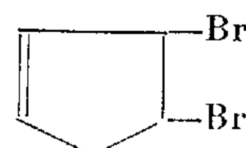
(1) J. Montuelle, *Thèse*, Paris, juin 1958.
(2) J. Montuelle, *Symposium de Métallurgie spéciale*, juin 1957; C. E. N. de Saclay, Presses Universitaires de France.
(3) T. J. Tiedema, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 261.
(4) Ph. Albert, O. Dimitrov et J. Le Hericy, *Rev. Met.*, 54, 1957, p. 931.
(5) de Beaulieu, J. Talbot et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 270.
(6) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 204.
(7) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2923.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique des halogénures du type allylique. Le dibromo-1.3 cyclopentène-4 cis.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **François Tailly**, présentée par M. Paul Pascal.

L'addition de brome au cyclopentadiène fournit des dérivés de structure allylique (1). On doit donc envisager des analogies de propriétés avec





le bromure d'allyle. Nous avons entrepris l'étude du plus stable de ces dibromures, le dibromo-1.3 cyclopentène-4, forme cis (DBC). Nous exposerons, dans la présente Note, son comportement polarographique.

On sait que le bromure d'allyle [2] fournit une vague de diffusion avec un potentiel de demi-vague voisin de $E_{1/2} = -1,1$ V/SCE, dont l'intensité correspond à 2 F. Elle est précédée d'une vague cinétique faible avec $E_{1/2} = -0,1$ V environ, dont on a pu montrer qu'elle était due à une formation préalable d'organo-mercurique au contact de la cathode.

Le DBC présente effectivement, dans le mélange eau-dioxanne à 50 %, une vague analogue à celle du bromure d'allyle. Les mesures sont rendues difficiles par une hydrolyse très rapide à 25°. Il faut descendre à 0° pour obtenir des valeurs assez précises, qu'on peut extrapoler au temps zéro. Son potentiel est voisin de — 1,1 V/SCE. La variation de l'intensité I_L en fonction de la hauteur de mercure indique que c'est une vague de diffusion. Quand on fait augmenter le pH, I_L est stable, mais $-E_{1/2}$ croît.

L'intensité totale de la vague est voisine de 4,4 μA/mmol. Si l'on admet un coefficient de diffusion calculé avec l'hypothèse d'une molécule sphérique, on trouve un nombre de Faraday $n = 4,1$. Bien que cette valeur ne puisse être que grossièrement approchée, on doit en conclure que les deux atomes de brome sont réduits simultanément.

Par variation du solvant, on trouve la même anomalie que dans le bromure d'allyle : l'intensité augmente avec la proportion de dioxanne. En même temps, $E_{1/2}$ devient plus négatif.

	Première vague.		Deuxième vague,	
pH.	$-E_{\frac{1}{2}}$.	$\frac{I_L}{C}$	$-E_{\frac{1}{2}}$.	$\frac{I_L}{C}$.
3,22	0,08	–	1,063	–
5,48	0,10	3,98	1,085	4,55
7,15	0,15	3,95	1,105	4,30
11,35	0,17	4,0	1,252	4,55

Eau-dioxanne, 50 % ; température, 0° ; $m^{2/3} t^{1/6} = 1,05$.

Le DBC présente également une première vague voisine de $E_{1/2} = -0,1$ V. Mais celle-ci se distingue très nettement de celle du bromure d'allyle. Son intensité est de 4 μA, donc presque égale à l'intensité totale de la deuxième vague. Elle ne se comporte pas comme une vague cinétique, mais dépend de la diffusion. Enfin, la variation de $E_{1/2} = f$ (pH) ne présente pas le minimum caractéristique de la prévague du bromure d'allyle. On doit donc se demander si l'action du mercure à l'électrode n'est pas de nature différente. On peut penser que le métal lui-même réduit rapidement et totalement le DBC en régénérant le cyclopentadiène et en formant du bromure mercurique. Effectivement, un essai avec $HgBr_2$

dans le même milieu nous a donné une vague polarographique identique à la première vague du DBC. Les sels mercuriques, en général, sont réductibles dans cette même zone [3]. Nous avons agité le DBC avec du mercure pendant quelques minutes au sein du milieu servant à la polarographie. Un polarogramme réalisé avec cette solution présente la première vague seule. La deuxième, caractéristique du DBC, a disparu. La même expérience d'action du mercure a été réalisée au sein du cyclohexane. Dans ce cas, il y a précipitation rapide de Hg_2Br_2 et le filtrat présente le spectre ultraviolet du cyclopentadiène. L'interprétation de la première vague paraît donc bien établie.

La variation de I_L en fonction du temps pour la deuxième vague permet d'établir la cinétique de l'hydrolyse. Nous avons réalisé les mesures à différents pH. La vitesse est du premier ordre et pratiquement indépendante du milieu dans le domaine pH < 13. Elle est ensuite du deuxième ordre. On peut la représenter par l'expression suivante (temps en minutes, concentration C du dibromure en mole par litre, température 0°) :

$$V = 3.10^{-3}C + 23.10^{-3}C[NaOH].$$

Une vérification par dosage chimique du brome ionisé a confirmé que les deux atomes d'halogène sont hydrolysés simultanément.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) G. Young, H. K. Hall, Sr. et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4338.
(2) A. Kirrmann et M. Kleine-Peter, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 894.
(3) I. M. Kolthoff et C. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2732.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la dépolymérisation ultrasonore des solutions de macromolécules.* Note de M. **Pierre Renaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Les solutions pyridiques de polyméthacrylate de méthyle (plexiglas) soumises à l'ultrasonnation, en présence ou non d'un champ électrique additionnel, subissent une baisse de viscosité suivant une réaction d'ordre supérieur à un.

1. *Appareillage.* — L'émetteur d'ultrasons (U. S.) fonctionne avec une céramique d'un diamètre de 5 cm, qui donne une puissance de 1 hW, à la fréquence de 960 kc/s. La céramique est un disque plan immergé dans l'eau distillée d'une cuve cylindrique, dont la paroi externe est refroidie par un courant d'eau [1]. L'onde ultrasonore ascendante traverse une couche d'eau distillée épaisse d'une quinzaine de centimètres, au

sommet de laquelle se trouve immergée la partie inférieure de l'éprouvette de traitement. Cette dernière est en verre mince, d'un diamètre de 2,5 cm et d'une hauteur de 25 cm. Le fond de cette éprouvette est entouré d'un tronc de cône en verre, formant réflecteur, afin de concentrer sur elle tout le faisceau ultrasonore. Il en résulte que l'eau de la cuve y est stagnante et s'y échauffe ainsi que la solution traitée. Pour en assurer le refroidissement, une pompe à palettes fait circuler l'eau de la cuve entre la région du réflecteur et la région externe refroidie de la cuve. On arrive ainsi à limiter à 22° C la température des solutions traitées.

A mi-hauteur de l'éprouvette, donc vers 12 cm de son fond, sont picéinés, d'une part la partie supérieure du réflecteur, d'autre part la partie inférieure et femelle d'un bouchon rodé, de façon à maintenir la solution dans une certaine atmosphère. La partie mâle du rodage comprend dans son axe un tube qui s'enfonce jusqu'au fond de l'éprouvette de traitement, lorsque les deux rodages assurent une fermeture hermétique.

Par ce tube central on peut envoyer un gaz, tel que l'hydrogène, qui barbote dans la solution et en élimine l'oxygène destructeur de radicaux libres. A la base de ce tube central se trouvent fixées deux électrodes cylindriques de platine, concentriques et entre lesquelles peut régner un champ électrique radial horizontal, donc orthogonal au faisceau ultrasonore.

Pour mesurer la température et la viscosité de la solution le rodage mâle est retiré. La viscosité est mesurée au moyen d'un tube de Baume en Pyrex (796 G) dont la constante $K = \eta/dt$ vaut 82.10^{-6} et correspond à des durées d'écoulement T de plusieurs minutes. En raison de la finesse du capillaire, pour obtenir une aspiration rapide de la solution on recourt à une trompe à vide, par l'intermédiaire d'un réservoir de vide et d'un robinet à trois voies.

2. *Expériences.* — Les solutions contiennent 1 % de « plexiglas », en atmosphère d'hydrogène sec, de façon que l'humidité ne flocule pas le « plexiglas ». Le volume traité est de 15 ml. Au champ U. S. peut être superposé un champ électrique horizontal, produit par une tension alternative d'amplitude 1600 V/cm, causant un courant d'intensité efficace I comprise entre 1 et 3 mA.

Les solutions sont traitées pendant *t* minutes, d'où une baisse de viscosité correspondant à une diminution du temps T (s) d'écoulement dans le capillaire. T est mesuré à 18° C. Ces durées tendent vers une valeur limite T_∞ lorsque *t* augmente indéfiniment, au-delà de 120 mn. Donc on considère les différences $T - T_\infty$ et aussi les variations relatives $(T_0 - T)/T_0$ qui donnent le taux de transformation à partir de l'état initial.

Des baisses de viscosité analogues ont été observées en présence d'acrylonitrile, qui ne se greffe donc pas sur le « plexiglas », comme on pourrait s'y attendre.

3. *Tableaux de mesures :*

1[er] *cas :* I = 0, U. S. seuls.

t.	T.	$T_0 - T$.	$\frac{T_0 - T}{T_0}$.
0.....	364	0	0
6.....	295	69	0,189
12.....	250	114	0,312
24.....	215	149	0,409
53.....	199	165	0,452
68.....	197	167	0,458

2[e] *cas :* I = 1,4 mA.

t.	T.	$T_0 - T$.	$\frac{T_0 - T}{T_0}$.
0.....	355	0	0
15.....	220	135	0,380
35.....	197	158	0,445
95.....	176	179	0,505

3[e] *cas :* I = 2 mA, $T_\infty = 177$.

t.	T.	$T_0 - T$.	$\frac{T_0 - T}{T_0}$.	$T - T_\infty$.
0.............	370	0	0	193
6.............	264	106	0,286	187
12.............	231	139	0,375	54
24.............	208	162	0,437	31
48.............	198	172	0,465	21
78.............	184	186	0,502	7
124.............	177	193	0,520	0

4[e] *cas :* I = 3 mA, $T_\infty = 182$.

t.	T.	$T_0 - T$.	$\frac{T_0 - T}{T_0}$.	$T - T_\infty$.
0............	367	0	0	185
5............	287	80	0,218	105
11............	255	112	0,305	73
24............	220	147	0,400	38
54	204	163	0,444	22
114............	188	179	0,497	6
174............	182	185	0,505	0

On constate que le champ électrique n'a pas d'effet appréciable sur la variation relative $(T_0 - T)/T_0$, alors qu'il exerce une grande influence aux faibles puissances ([2]). D'autre part, si l'on représente graphiquement la fonction $\log(T - T_\infty)$ de la variable t on n'obtient pas une droite, mais une courbe.

La droite correspondrait à l'équation du premier ordre admise par Schmid ([3]) :

$$\frac{dT}{dt} = K(T - T_\infty).$$

Si l'on admet que l'équation est du second ordre :

$$\frac{dT}{dt} = K(T - T_\infty)^2 \quad \text{et} \quad t = \frac{1}{K}\int_{T_0}^{T} \frac{dT}{(T - T_\infty)^2} = \frac{T - T_0}{K(T_0 - T_\infty)(T - T_\infty)}.$$

Donc T et t sont reliés par une relation homographique. On le vérifie approximativement, dans les 3e et 4e cas, avec les données numériques des deux dernières colonnes.

Il faut remarquer que ces solutions tendent vers un taux limite de dégradation de 50 % au lieu de 80 %, obtenu en 1953 (3). Quoique constituées à partir de la même poudre de « plexiglas », ces solutions se comportent différemment. On peut l'expliquer par le fait que les macromolécules actuelles sont plus difficiles à dérouler.

(1) Dispositif employé par M. Levavasseur au laboratoire I. R. C. H. A.

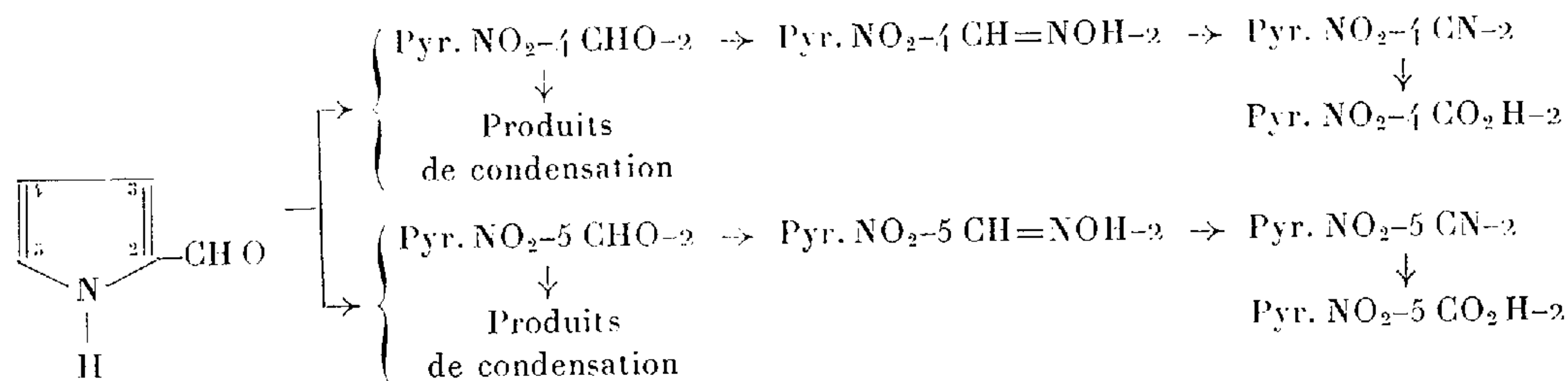
(2) P. RENAUD, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 876 et 238, 1954, p. 1393 et *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 367.

(3) L. BERGMANN, *Der Ultraschall.*, 6e Aufl, 1954, p. 794.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et polarographie de quelques dérivés nitrés du pyrrole*. Note (*) de MM. **JEAN TIROUFLET** et **PIERRE FOURNARI**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse de divers dérivés nitrés du pyrrole au départ des nitro-4 et nitro-5 pyrrolaldéhydes-2. Préparation des oxo-4'-Δ2' thiazolinyl-2' hydrazones correspondantes par condensation des thiosemicarbazones et d'acide chloracétique. Étude polarographique de ces différents composés.

L'isostérie thiophène-pyrrole est responsable de nombreuses analogies. Nous en avons recherché de nouvelles manifestations dans deux domaines apparemment liés (1) : polarographie des dérivés nitrés et activité antibactérienne. Les composés intéressants à ce point de vue ont été préparés par des méthodes calquées sur celles utilisées en série thiophénique (6) :



Pyr., *noyau pyrrolique*.

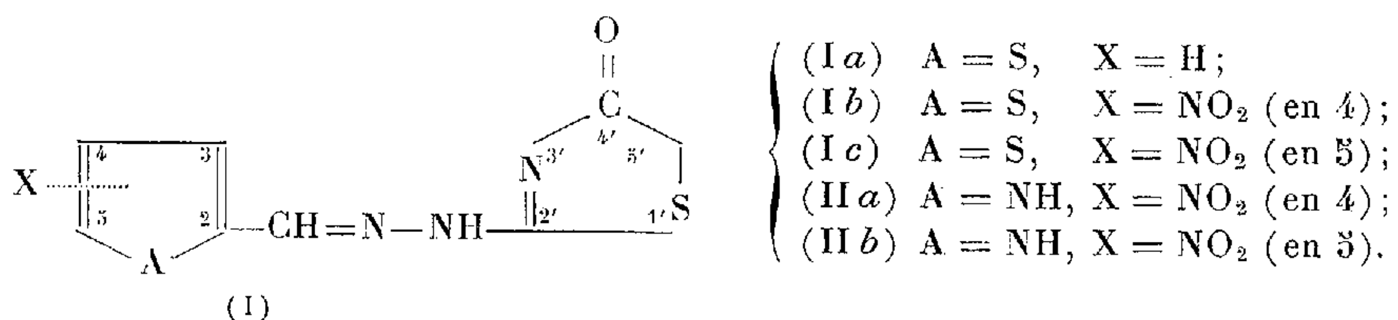
L'oxime du nitro-4 pyrrolaldéhyde-2 (2) est déshydratée par l'anhydride acétique et fournit le nitro-4 cyano-2 pyrrole ($C_5H_3O_2N_3$) jaune pâle, F 152°. Par une voie parallèle on obtient le nitro-5 cyano-2 pyrrole, jaune verdâtre, F 174°. La transformation des deux nitriles en acides nitrés connus confirme les structures que nous avions proposées antérieurement (2).

Par condensation des deux aldéhydes nitrés isomères avec les réactifs convenables nous avons isolé les produits suivants :

	$F_{déc}$ dérivé 4.		$F_{déc}$ dérivé 5.	
Phénylhydrazones ($C_{11}H_{10}O_2N_4$)	219°	Orangé	152°	Rouge foncé
Nitropyrrolylidène homophtalimides ($C_{14}H_9O_4N_3$)	350	Jaune	318	Rouge
Nitropyrrolylidène N-méthyl homophtalimides ($C_{15}H_{11}O_4N_3$)	260	»	237	Orangé
Nitropyrrolylidène N-phényl homophtalimides ($C_{20}H_{13}O_4N_3$)	276	»	291	»

La différenciation des deux isomères sous forme de pyrrolylidène homophtalimides apparaît moins intéressante qu'en série thiophénique ([3]).

Les thiosemicarbazones condensées avec l'acide monochloracétique en présence d'acétate de sodium dans le méthoxyéthanol donnent des produits du type (I) dont nous avons en outre préparé quelques représentants thiophéniques :



(I*a*) thénaldéhyde-2 [oxo-4'-$\Delta^{2'}$-thiazolinyl-2'] hydrazone, ($C_8H_7ON_3S_2$) $F_{déc}$ 240° inc.; (I*b*) ($C_8H_6O_3N_4S_2$) $F_{déc}$ 270° jaune pâle; (I*c*) ($C_8H_6O_3N_4S_2$) $F_{déc}$ 285° (lit. 289°) ([4]); (II*a*) nitro-4 pyrrolaldéhyde-2 [oxo-4'-$\Delta^{2'}$-thiazolinyl-2'] hydrazone ($C_8H_7O_3N_5S$) $F_{déc}$ 336° jaune brun; (II*b*) ($C_8H_7O_3N_5S$) $F_{déc}$ 310° jaune.

Pour tous ces dérivés nous n'avons pas observé de manifestation d'isomérie géométrique mais aucune étude systématique n'a été tentée.

Résultats polarographiques. — La série des dérivés nitrés se prête à une étude polarographique systématique analogue à celle déjà entreprise en série thiophénique ([5]). Avec les notations utilisées dans le Mémoire cité on obtient les résultats suivants :

	$\Delta E_{1/2}$ (Pyr.-2,5).		$\Delta E_{1/2}$ (Pyr.-3,5).	
X.	pH 1,99.	pH 4,21.	pH 1,99.	pH 4,21.
CHO	0,31	0,29	0,12	0,16
CH=NOH	0,29	0,17	0,11	0,14
CN	0,24	0,21	0,11	0,16
CO_2H	0,24	0,18	0,09	0,06

La corrélation entre ces incréments et ceux obtenus en série benzénique est moins bonne que pour la série thiophénique. D'autre part la droite de régression a un coefficient angulaire beaucoup plus élevé.

Toutefois la corrélation de Hammett reste sensiblement applicable aux incréments de $E_{1/2}$ pour la vague à $4e$ des dérivés nitrés du pyrrol. Si l'on pose *a priori* que les σ sont identiques dans les deux séries, on obtient sensiblement :

$$\rho_{\text{pyr}} = 1,57\, \rho_{\text{benz}}.$$

La valeur des incréments apparaît donc extrêmement favorable dans cette série pour envisager des dosages sélectifs d'isomères par polarographie et résoudre les problèmes d'orientation. Dans certains cas les $E_{1/2}$ respectifs se trouvent déplacés lorsqu'on polarographie un mélange des deux isomères. Pour le mélange des deux acides nitrés la vague du dérivé 5 est sensiblement invariante mais celle du dérivé 4 est repoussée vers les potentiels positifs lorsque le pourcentage en dérivé 5 croît.

	pH 1,99.			pH 3,10			
% de dérivé 4.......	50.	75.	100.	25.	50.	75.	100.
$E_{1/2}$ (vague du dérivé 4, volts E. C. S.)........	—0,43	—0,47	—0,54	—0,50	—0,55	—0,58	—0,64

La compression des $E_{1/2}$ qui en résulte peut atteindre 0,15 V mais elle laisse toujours possible un dosage sélectif des isomères.

Les caractéristiques polarographiques des dérivés (I) sont analogues à celles des oximes. Il semble exister une corrélation entre le potentiel $E_{1/2}$ des dérivés nitrés (vague à 4 F de NO_2) et l'activité antibactérienne.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) J. TIROUFLET et E. LAVIRON, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, IV, 1958, (sous presse.)
(2) J. TIROUFLET et P. FOURNARI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2003.
(3) J. TIROUFLET et R. DABARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 981, (rés. Com.).
(4) N. P. BUU-HOI et D. LAVIT, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1721.
(5) J. TIROUFLET et J. P. CHANE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 500.
(6) J. TIROUFLET et P. FOURNARI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 62.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

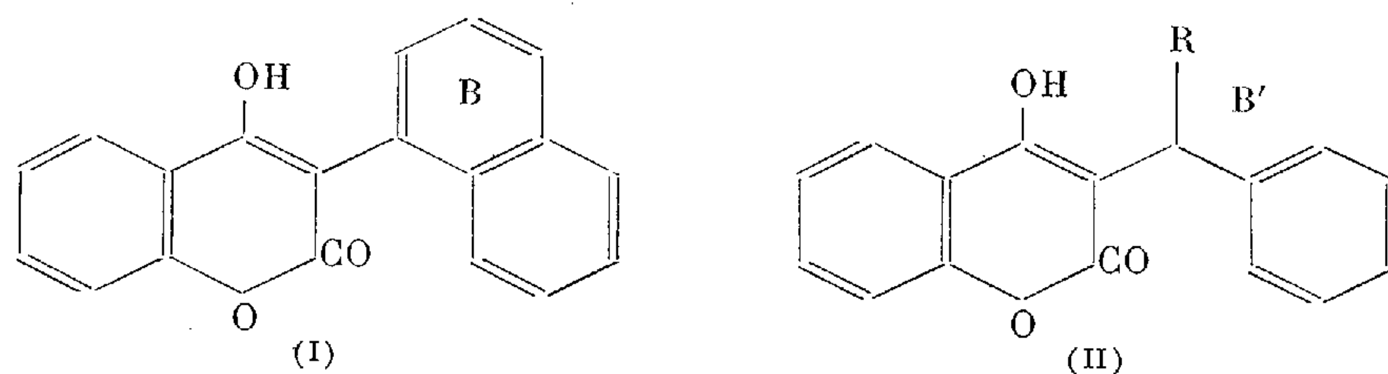
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des benzyl-3 hydroxy-4 coumarines par condensation thermique*. Note (*) de M[lle] **COLETTE VALLET** et M. **CHARLES MENTZER**, présentée par M. Marcel Delépine.

Certaines benzyl-3 hydroxy-4 coumarines peuvent être obtenues aisément par action des esters benzylmaloniques sur les phénols à 250-300°. Le degré de généralité de la méthode par rapport aux procédés classiques reste cependant à déterminer.

A la suite de la découverte des propriétés antivitaminiques K de l'α-naphtyl-3 hydroxy-4 coumarine (1), plusieurs auteurs ont décrit la

synthèse de benzyl-3 hydroxy-4 coumarines du type II dont certaines sont également douées de propriétés hypoprothrombinémiantes très prononcées ([2]).

C'est probablement l'analogie entre le cycle potentiel (B') de II et le cycle aromatique (B) de I qui explique la ressemblance entre les propriétés physiologiques de ces deux groupes de composés, comme nous avons pu le montrer d'ailleurs à propos d'autres séries de substances douées d'un pouvoir pharmacodynamique défini ([3]).



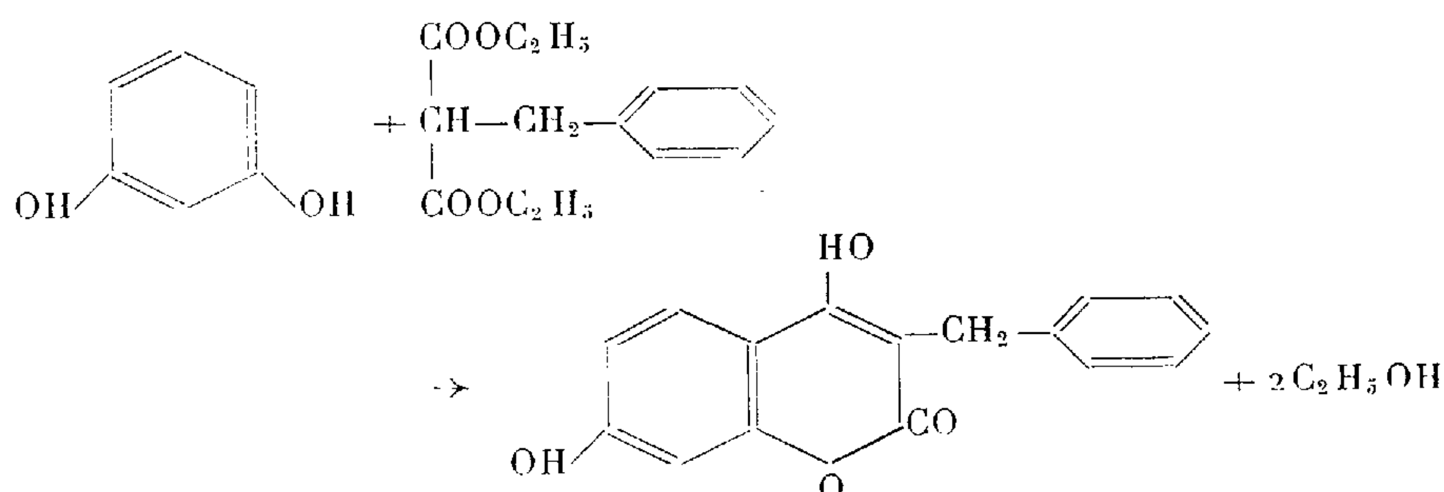
Le prototype de cette nouvelle classe de molécules, c'est-à-dire la benzyl-3 hydroxy-4 coumarine elle-même, avait été obtenue tout d'abord en 1927 par Heilbron et Hill suivant le procédé d'Anschütz ([5]), puis en 1943 par Link et ses collaborateurs ([6]) suivant le procédé de Pauly et Lockemann ([7]).

La condensation thermique des esters maloniques avec les phénols préconisée par l'un de nous en collaboration avec Mlle Urbain ([8]), Molho et Vercier ([9]), peut également s'appliquer à ce cas particulier, et comme l'ont montré Ziegler et ses collaborateurs ([2]), le rendement de l'opération est particulièrement élevé (97 %) si, au lieu de chauffer ensemble le phénol avec le benzylmalonate d'éthyle, on s'adresse directement au benzylmalonate de phényle, intermédiaire présumé dans cette réaction, qui se cyclise aisément dès la température de 300°.

Cette variante de la condensation thermique ne donne malheureusement pas toujours de bons résultats. En essayant de préparer par ce procédé la (phényl-1 éthyl)-3 hydroxy-4 coumarine (II, $R=CH_3$), Junek et Ziegler ([10]) ont obtenu un rendement très faible, en raison de la formation de produits secondaires en quantité importante. Par contre, dans ce cas, l'action du (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle sur le phénol nous a donné des résultats meilleurs. La substance cherchée a pu être préparée avec un rendement de 15 % et sa structure a été prouvée par comparaison avec un échantillon authentique obtenu par action du phénylméthylcarbinol sur l'hydroxy-4 coumarine, selon un procédé décrit par Enders ([11]).

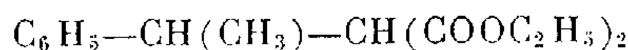
Il en est de même lorsqu'il s'agit de préparer des benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarines, ou d'une façon générale des dérivés de cette série, hydroxylés non seulement en 4, mais également en 7, ou ailleurs sur le noyau A.

De tels dérivés n'ont pas encore été décrits jusqu'ici dans la littérature, à notre connaissance tout au moins. Nous avons pu accéder très facilement à la benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarine, par action du benzylmalonate sur la résorcine, de la façon suivante :



L'extension de cette méthode aux homologues de cette série est actuellement à l'étude et va faire l'objet de la thèse de l'un de nous ([11]).

La préparation de certains esters maloniques nécessaires à ces recherches, en particulier du (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle


$$C_6H_5—CH(CH_3)—CH(COOC_2H_5)_2$$

a présenté quelques difficultés, dues surtout aux divergences de la bibliographie concernant ce composé. Kohler ([12]) qui l'a préparé par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le benzalmalonate d'éthyle indique un point d'ébullition de 230-235° sous 15 mm Hg, alors qu'il bout effectivement à 185°/25 mm comme nous l'avons noté à maintes reprises. Une telle différence entre nos observations et les propriétés indiquées par Kohler nous a fait croire pendant longtemps que la réaction n'avait pas évolué dans le sens prévu, étant donné surtout que le benzalmalonate de départ bout également à 185°/25 mm.

Finalement, nous avons pu prouver que le composé obtenu était effectivement le (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle grâce à des mesures réfractométriques et à sa dégradation en acide β-phénylbutyrique dont les propriétés sont bien connues.

Partie expérimentale. — I. *Benzyl-3 hydroxy-4 coumarine* $C_{16}H_{12}O_3$. — 10 g de benzylmalonate d'éthyle préparé à partir de malonate d'éthyle sodé et de chlorure de benzyle ([13]) sont chauffés avec 3,7 g de phénol, à 280-300° pendant 13 h. L'alcool est éliminé au fur et à mesure de la condensation. Rdt 34 %. F 205°. Max. ultraviolet, 320 mμ; min., 270 mμ. Analyse : calculé %, C 76,18; H 4,80; trouvé %, C 76,94; H 4,98.

Ces propriétés sont identiques à celles d'un échantillon de référence obtenu selon Pauly et Lockemann ([7]).

Dérivé acétylé : F 95°. Analyse : calculé %, C 73,07; H 4,87; trouvé %, C 73,46; H 4,80.

II. *Benzyl-3 dihydroxy-4.7 coumarine* $C_{16}H_{12}O_4$. — 10 g de benzylmalonate d'éthyle sont chauffés avec 4,4 g de résorcine pendant 4 h à 200-250°. F 245° après recristallisation dans l'alcool. Rdt 48 %. Analyse : calculé %, C 71,63; H 4,51; trouvé %, C 71,89; H 4,61. Max. ultraviolet, 325 mμ et min., 275 mμ. Dérivé diacétylé : F 139°; max. ultraviolet, 280 mμ et min., 250 mμ.

III. (*Phényl-1 éthyl*)-3 *hydroxy-4 coumarine* $C_{17}H_{14}O_3$. — 10 g du (phényl-1 éthyl) malonate d'éthyle préparé selon Kohler ([12]), sont chauffés avec 3,6 g de phénol, pendant 20 h à 280-300°. Après extraction au bicarbonate à 5 %, lavage à l'éther, acidification par l'acide chlorhydrique, 1,1 g d'un produit blanchâtre sont isolés. La recristallisation dans l'alcool aboutit à deux produits nettement différents, ayant des points de fusion voisins, mais des spectres non identiques :

1° Max. à 310 mμ et min. à 260 mμ. F 204°;

2° Max. à 260 et 350 mμ et min. à 240 et 310 mμ. F 200°.

Le premier de ces corps correspond à la (phényl-1 éthyl)-3 hydroxy-4 coumarine. Son dérivé acétylé fond à 158°, présente deux maxima ultraviolets à 275 et 310 mμ, un minimum à 240 mμ. Analyse : calculé %, C 74,01; H 5,23; trouvé %, C 74,22; H 5,72.

Le composé absorbant à 260 et 350 mμ est actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) C. Mentzer, J. Moraux et P. Meunier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2013.

([2]) E. Ziegler et H. Junek, *Monatsh. Chem.*, 87, 1956, p. 212.

([3]) C. Mentzer, P. Gley, D. Molho et D. Billet, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1946, p. 271.

([4]) I. M. Heilbron et D. W. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1705.

([5]) R. Anschütz, *Ann. Chem.*, 367, 1909, p. 169.

([6]) M. A. Stahmann, I. Wolff et K. P. Link, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2285.

([7]) H. Pauly et K. Lockemann, *Ber.*, 48, 1915, p. 28.

([8]) Mlle G. Urbain et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 404.

([9]) C. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 749; 17, 1950, p. 1248; 19, 1952, p. 91; *Monatsh. Chem.*, 88, 1957. p. 264-268; C. Mentzer, P. Vercier, C. Beaudet et A. Ville, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 480-482.

([10]) H. Junek et E. Ziegler, *Monatsh. Chem.*, 87, 1956, p. 218.

([11]) E. Enders, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 481.

([12]) E. P. Kohler, *Amer. Chem. J.*, 34, 1905, p. 145.

([13]) R. Dolique, *Ann. Chim.*, 15, 1931, p. 425.

([14]) Mlle C. Vallet, *Thèse Doct. Sc. Natur.* (en préparation).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse des esters de l'acide orthophosphorique.* Note (*) de MM. **Mohamed Selim** et **Pierre Leduc**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient l'hydrolyse à 101—102° des acides diméthyl- et monométhylphosphoriques. Ils confirment par ces nouveaux exemples l'ordre de la réaction et ils indiquent les variations des constantes de vitesse en fonction du pH.

Avec J. Cheymol et P. Chabrier, nous avons récemment [1] indiqué une nouvelle méthode de préparation des diesters asymétriques de l'acide orthophosphorique, de la forme



(1) $HO.PO.(OCH_3)(OR)$ (R : alcoyl, aryl ou aralcoyl).

Alors que l'hydrolyse des monoesters de l'acide orthophosphorique a été étudiée par différents auteurs [2], [3], [4], celle des diesters alcoylés, arylés ou aralcoylés n'a pas été faite de façon systématique. Avant d'entreprendre l'hydrolyse des diesters asymétriques (1), nous nous sommes proposé d'étudier celle de l'acide diméthylphosphorique, de déterminer l'ordre de la réaction et d'en calculer les constantes de vitesse à 101-102° en fonction du pH.

Lorsqu'on maintient à l'ébullition des solutions M/10 d'acide diméthylphosphorique à différents pH, on observe que l'hydrolyse du diester en monoester se fait selon une réaction du premier ordre dont la constante de vitesse dépend du pH. On constate de plus que l'hydrolyse du monoester apparu ne se manifeste pas immédiatement d'une façon sensible au dosage, mais seulement après un temps variable, atteignant par exemple 58 h à pH 0 et 75 h à pH 1,15.

Ce fait déjà observé par Cavalier, contribuant à rendre malaisé un calcul direct de la constante de vitesse d'hydrolyse du monoester en acide phosphorique, nous a engagés à étudier indépendamment cette réaction sur des solutions d'acide monométhylphosphorique, préparé à partir du monométhyldichlorophosphate. L'inertie du monoester a été également observée dans ce cas, l'hydrolyse débutant de façon appréciable après un temps de chauffage plus court, 20 h à pH 0 et 30 h à pH 1,3.

Les hydrolyses ont été effectuées sur des solutions M/10 des esters à la température d'ébullition, soit sensiblement 101-102° et à différents pH, à savoir :

— en milieu ClO_4H N(pH 0), ClO_4H N/2(pH 0,3), ClO_4H N/10(pH 0,95);

— aux pH des solutions M/10 du monoester ou du diester, 1,3 et 1,15 respectivement;

— à des pH supérieurs, jusqu'à pH 8, obtenu par addition de soude.

Il ne nous a pas paru nécessaire de tamponner les milieux : pour le monoester, la neutralisation partielle de l'une ou l'autre des deux acidités crée spontanément un effet tampon; pour le diester, cet effet ne se produit que jusqu'à un pH voisin de 4,5 correspondant à la fin de la neutralisation de la seule acidité. Ceci est suffisant, car au-dessus de ce pH, l'hydrolyse ne se produit plus d'une facon appréciable.

La progression des réactions avec le temps a été suivie par le dosage acidimétrique des produits d'hydrolyse : PO_4H_3, $PO_4H_2CH_3$.

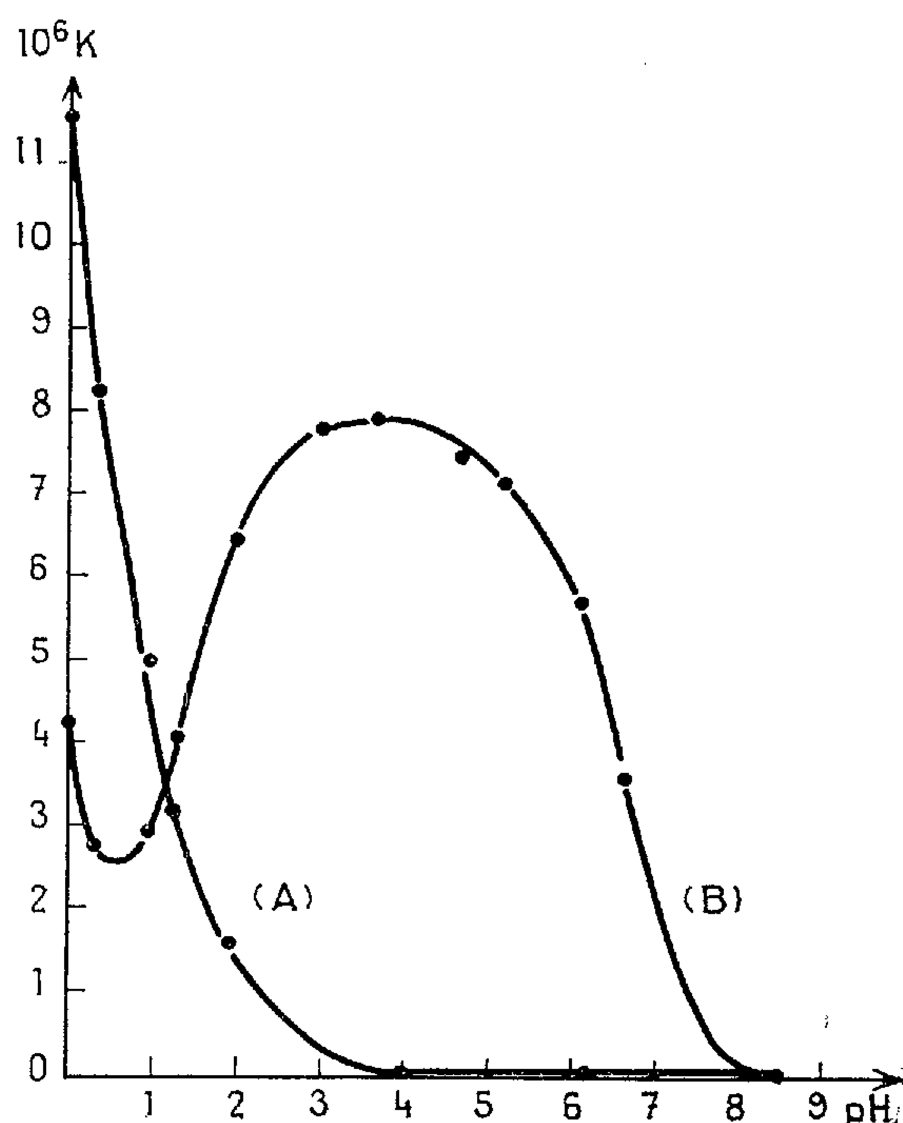
L'hydrolyse du diester en monoester, effectuée dans ces conditions, apparaît comme une réaction du premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesse K_D

de la forme

$$K_D = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{c_0}{c},$$

c, concentration au temps t de l'ester de concentration initiale c_0, calculées en logarithmes népériens et exprimées en inverses de *secondes*, sont les suivantes en fonction du pH :

pH...........	0	0,3	0,95	1,15	1,9	4	6,2	8,1
$10^6 K_D$..........	11,56	8,24	4,98	3,19	1,6	0	0	0



(A) Courbe représentative de K_D en fonction du pH.
(B) Courbe représentative de K_M en fonction du pH.

Les variations de K_D sont représentées par la courbe (A). L'hydrolyse ne se produit qu'en milieu acide, la constante K_D variant très rapidement lorsque le pH diminue. La réaction affecte probablement la molécule non dissociée d'acide diméthylphosphorique. Au-dessus de pH 3, l'hydrolyse ne se produit plus, ce qui semble montrer la stabilité de l'anion $(CH_3O)_2PO.O^-$ résultant de la neutralisation de la fonction acide du diester.

Dans le cas particulier de l'hydrolyse en milieu ClO_4H.N, 91 % du diester se trouve hydrolysé en monoester lorsque commence l'hydrolyse de ce dernier. Si l'on fait l'approximation de considérer l'hydrolyse du diester en monoester terminée, ce qui semble justifié car elle tend effectivement à devenir totale, nous avons affaire à l'hydrolyse du monoester comme s'il était seul à la concentration initiale c_0. Nous pouvons suivre la libération d'acide phosphorique en

fonction du temps et calculer directement la constante de vitesse de cette réaction également monomoléculaire. Nous avons trouvé $K_M = 4,25 \cdot 10^{-6}$.

L'hydrolyse de l'acide monométhylphosphorique, obtenu par hydrolyse ménagée du monométhylchlorophosphate, effectuée sur des solutions de monoester seul, apparaît aussi du premier ordre aux pH étudiés. Les valeurs des constantes de vitesse, calculées comme précédemment pour K_D, sont les suivantes :

pH......	0	0,3	0,95	1,3	2	3	3,7	4,65	5,2	6,1	6,6	8,5
$10^6 K_M$....	4,25	2,79	2,96	4,03	6,45	7,80	7,95	7,48	7,16	5,72	3,59	0

Nous remarquons que la valeur au pH 0 est la même que celle trouvée précédemment. La variation de la constante K_M en fonction du pH, représentée par la courbe (B), montre que la vitesse d'hydrolyse, négligeable vers le pH 8, croît jusqu'à un pH voisin de 4 où elle prend une valeur maximale. Elle diminue ensuite jusqu'à un pH voisin de 1 où elle prend une valeur minimale. Puis elle croît à nouveau lorsque l'acidité du milieu augmente. L'allure de cette variation est en accord avec les résultats trouvés par Desjobert ([4]) pour les monoesters phosphoriques en général. L'hydrolyse maximale vers le pH 4 montre la réactivité de l'anion $CH_3OPO(OH)O^-$ existant à ce pH, contrairement à l'inertie observée pour l'anion correspondant du diester. Ceci est un effet remarquable du remplacement de l'hydroxyle par le méthoxy.

L'hydrolyse nulle vers le pH 8 semble montrer la stabilité de l'anion $CH_3OPO.O_2^{--}$ résultant de la neutralisation des deux acidités.

En résumé, l'étude de l'hydrolyse en fonction du pH des solutions M/10 des acides monométhyl- et diméthylphosphoriques a montré qu'il s'agissait dans les deux cas de réactions du premier ordre et que les vitesses d'hydrolyse du diester comme celle du monoester variaient avec le pH du milieu réactionnel.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.

([2]) J. Cavalier, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1898.

([3]) M. C. Bailly, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1942, p. 421-438.

([4]) A. Desjobert, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1951.

(Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens non saturés sur les éthers halohydriques non saturés. Influence de l'agent de solvatation.* Note de Mme **Léone Groizeleau-Miginiac**, présentée par M. Paul Pascal.

Le bromure de propargyle et le bromure d'allyle réagissent sur le bromure de propargyl-magnésium et sur les magnésiens acétyléniques si l'on ajoute du tétrahydrofuranne au magnésien préparé dans l'éther.

Les bromures α-éthyléniques et α-acétyléniques réagissent très facilement, au sein de l'éther ou du tétrahydrofuranne, sur les magnésiens saturés [1].

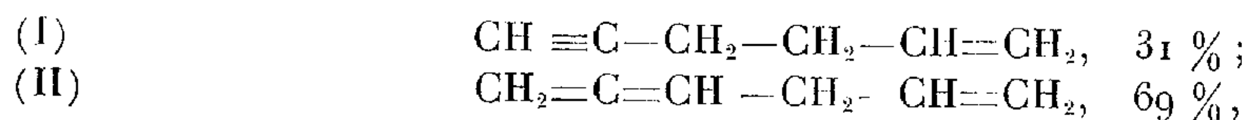
De même, ils réagissent, au sein du tétrahydrofuranne, sur les magnésiens vinyliques [2], [3].

Il restait donc à voir si le tétrahydrofuranne favoriserait l'action de ces bromures sur le bromure de propargyl-magnésium et sur les magnésiens acétyléniques, car dans l'éther et sans catalyseur, ces réactions n'ont pas lieu.

Dans l'éther, le bromure de propargyle est inerte vis-à-vis de son propre magnésien [1]; mais si l'on ajoute au magnésien du bromure de propargyle préparé dans l'éther, du tétrahydrofuranne puis du bromure de propargyle, on obtient, avec des rendements atteignant 69 %, un mélange de carbures acétyléniques et alléniques (É 86-90° C), de caractères identiques à ceux du mélange obtenu par action du magnésium sur le bromure de propargyle, au sein du tétrahydrofuranne, dans lequel nous avions mis en évidence le bipropargyle et le biallényle [3] :



Le bromure d'allyle, dans l'éther, ne réagit pas sur le bromure de propargyl-magnésium, même après un chauffage à reflux de plusieurs heures. Mais en ajoutant du tétrahydrofuranne, la réaction a lieu, et l'on obtient avec de bons rendements (70 %), le mélange de carbures (É 70-75° C) :



qu'on peut séparer par action du chlorure cuivreux ammoniacal :

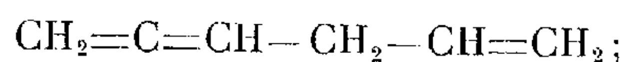
(I) Hexène-1 yne-5 :



É 70° C; n_D^{20} 1,4318; d_4^{20} 0,756; R. $M._{th}$ 27,38; R. $M._{exp}$ 27,43.

Spectre infrarouge : 2120, 3 260 cm^{-1} ($-C{\equiv}CH$); 1642, 995, 912 cm^{-1} ($-CH{=}CH_2$).

(II) Hexatriène-1.2.5 :



É 75° C; n_D^{20} 1,4476; d_4^{20} 0,746; R. M_{th} 28,50; R. $M._{exp}$ 28,70.

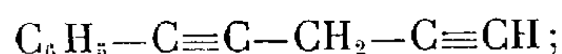
Spectre infrarouge : 1950, 1695, 845 cm^{-1} ($-HC{=}C{=}CH_2$); 1642, 992, 910 cm^{-1} ($-CH{=}CH_2$).

Nous avons ensuite étendu nos recherches au magnésien du phényl-acétylène. Dans l'éther, les bromures α-acétyléniques et α-éthyléniques ne réagissent pas sur le magnésien du phényl-acétylène, même après un long temps de chauffage; mais la réaction s'effectue, avec de bons rendements,

si l'on utilise un catalyseur, comme le chlorure, le bromure, ou le cyanure cuivreux (4), (5).

Nous avons alors préparé le magnésien du phényl-acétylène dans l'éther, et ajouté du tétrahydrofuranne, avant de faire agir le bromure de propargyle ou le bromure d'allyle.

Dans le cas du bromure de propargyle, nous avons obtenu, après un chauffage à reflux de quelques heures, du propargyl-phényl-acétylène, contenant des traces d'isomère allénique, avec un rendement de 22 % :

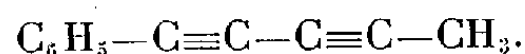


$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-C\equiv CH;$$

É$_{13}$ 110° C; n_D^{20} 1,5746; d_4^{20} 0,979; R. M.$_{th}$ 45,27; R. M.$_{exp}$ 47,23.

Spectre infrarouge : 2 250 cm^{-1} ($R_1C\equiv C-R_2$); 2120, 3 260 cm^{-1} ($R-C\equiv CH$).

L'action de la potasse en solution alcoolique, sur ce carbure, a conduit avec un rendement de 40 %, au méthyl-phényl-diacétylène, dont les constantes sont en bon accord avec celles données par M. Prévost (6) :



$$C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-CH_3.$$

Avec le bromure d'allyle, dans les mêmes conditions réactionnelles que celles de l'expérience précédente, nous avons obtenu l'allyl-phényl-acétylène avec un rendement de 17 %; le rendement peut atteindre 60 % si l'on prolonge le temps de chauffage :



$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2;$$

É$_{12}$ 97° C; n_D^{18} 1,5616; d_4^{18} 0,947; R. M.$_{th}$ 46,87; R. M.$_{exp}$ 48,61.

Spectre infrarouge : 2 250 cm^{-1} ($R_1-C\equiv C-R_2$); 1642, 985, 910 cm^{-1} ($-CH=CH_2$).

Ces constantes sont en bon accord avec celles de l'allyl-phényl-acétylène obtenu en catalysant la réaction par le chlorure cuivreux (7).

De ces expériences, nous pouvons donc conclure que le tétrahydrofuranne favorise l'action des bromures α-acétyléniques et α-éthyléniques sur le bromure de propargyl-magnésium et sur les magnésiens acétyléniques. Le tétrahydrofuranne accélère les réactions qui se font dans l'éther et en provoque d'autres, non réalisables dans l'éther.

Nous avons aussi montré que les magnésiens acétyléniques, qui sont les moins réactifs, peuvent être attaqués par ces bromures, sans utiliser de catalyseur, le bromure d'allyle réagissant toutefois plus lentement que le bromure de propargyle.

(1) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 161.

(2) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1811.

(3) L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2156.

(4) W. J. GENSLER et G. R. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4601.

(5) J. P. DANEHY, D. B. KILLIAN et J. A. NIEUWLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 611.

(6) CH. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 10, 1928, p. 374.

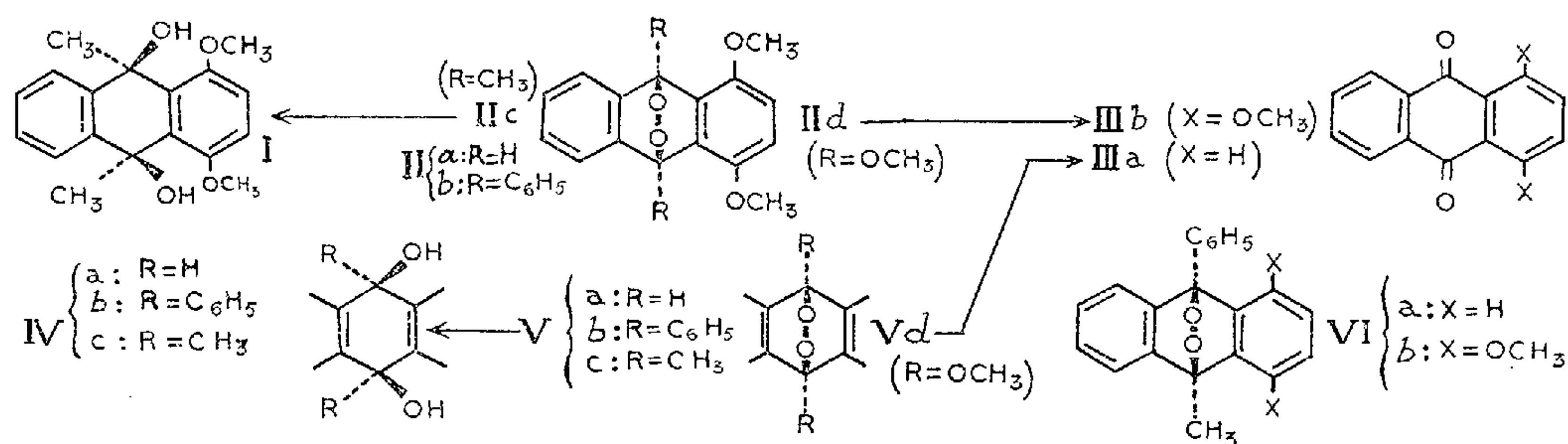
(7) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1447.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxydes anthracéniques thermostables.*
Note (*) de M. **YVES LEPAGE**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On établit que le photooxyde de diphényl-9.10 anthracène s'hydrogène en diquinol cis par AlH_4Li. Il en est de même des photooxydes anthracéniques thermostables, qui ont donc la structure endoperoxydique normale. L'introduction de deux méthoxyles en 1 et 4 n'a pas d'effet labilisant sur l'oxygène de ces photooxydes thermostables.

A la différence de beaucoup de photooxydes anthracéniques (1), (2), ceux de diméthyl-9.10 anthracène, V *c* (3), et diméthoxy-9.10 anthracène, V *d* (4), ne libèrent pas d'oxygène par chauffage, et celui du phényl-9 méthyl-10 anthracène, VI *a*, n'en restitue qu'une partie (5).

J'ai cherché à retrouver la dissociabilité en introduisant deux méthoxyles en 1 et 4 (6), (7). J'ai obtenu des photooxydes, diméthoxylés en 1.4, II *c*, II *d* et VI *b*, qui sont *thermostables*, en entendant par là qu'ils peuvent subir, sans altération notable, un court chauffage à 200°, température au-dessous de laquelle les photooxydes se dissocient généralement (1), (2). De plus, tous les trois sont sublimables sous vide. Il en est d'ailleurs de même des trois photooxydes analogues, non méthoxylés en 1.4, déjà connus, V *c*, V *d* et VI *a*. La volatilité de l'un d'eux, le corps méso-diméthoxylé, V *d*, avait été signalée (4). Les photooxydes diméthoxylés-1.4 ci-dessus sont donc beaucoup plus stables que celui du diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, II *b*, dissociable à température ordinaire (6), et que celui du diméthoxy-1.4 anthracène, II *a*, encore plus fragile (7). Le photooxyde phényl-9 méthylé-10, VI *b*, est même plus stable que son analogue non méthoxylé, VI *a*.



On constate ainsi, non seulement que l'influence labilisante pour l'oxygène, exercée par les méthoxyles en 1 et 4, est complètement annihilée par la présence en méso de deux méthyles, ou de deux méthoxyles, ou par

la simple substitution d'un méthyle à un phényle, mais que cette influence peut même être inversée.

Ces propriétés assez surprenantes pouvant faire mettre en doute les structures photooxydiques de ces composés, j'ai démontré l'existence chez eux du pont peroxydique en méso : à cette fin, j'ai utilisé la méthode par hydrogénation de Dufraisse et Houpillart (9), qui ne donne que le diquinol cis correspondant.

a. Dans un travail récent (8), on a montré sur le photooxyde anthracénique le plus simple, V *a*, que l'hydrogénation par AlH_4Li, plus maniable que la réaction par catalyse (9), donnait également un seul diquinol, l'isomère cis, IV *a*, et pouvait ainsi être utilisée pour cette épreuve.

Cependant, une publication de Mustafa (10) donnait à croire que la réaction à l'hydrure risquait d'être irrégulière. En effet, cet auteur prétendait avoir obtenu, par réduction, à l'aide de AlH_4Li, du photooxyde diphénylé, V *b*, le diol correspondant, de point de fusion 255-256° (10), voisin de celui de l'isomère trans (263°) (11), mais éloigné de celui du cis (dimorphe, F_{inst} vers 185°, resolidification puis seconde fusion à 195-196°) (11), (9).

Reprenant cette étude, j'ai obtenu des résultats opposés à ceux de Mustafa : il ne m'a jamais été possible d'isoler à l'état cristallisé d'autre terme de la réaction que le diquinol cis, IV *b*. J'ai reconnu que la technique de Mustafa (reflux du mélange éther-benzène, puis repos) était délicate à conduire et irrégulière dans ses résultats, laissant souvent intacte une proportion importante de photooxyde, V *b*. La technique aux billes de verre, préconisée pour le photooxyde d'anthracène, V *a* (8), permet d'opérer à froid et donne un rendement en isomère cis supérieur à 85 %. La présence, dans le produit de la réaction, de photooxyde inaltéré, présente ici un grave inconvénient, à cause du risque de confusion du diphénylanthracène avec le diol trans. Si l'on prend, en effet, le point de fusion par chauffage lent, la température observée est celle de la fusion du diphénylanthracène provenant de la dissociation du photooxyde, soit 251°, température peu éloignée de celle, 255-256°, qu'annonce Mustafa. D'autre part, on n'est pas prévenu du danger par l'analyse centésimale, le photooxyde et les diquinols étant de compositions voisines (C 86,16, H 5,01, pour le photooxyde; C 85,69, H 5,53, pour les diquinols).

On aurait pu envisager une isomérisation de cis en trans dans les conditions opératoires indiquées; en fait, je ne suis jamais parvenu à isomériser aucun des deux diquinols, ni par reflux du mélange éther-benzène, en présence de AlH_4Li, ni par la lumière.

Les photooxydes sont donc hydrogénés, par catalyse ou par AlH_4Li, sans changement de structure stérique, c'est-à-dire en donnant les diols cis.

b. Photooxydes diméthoxylés en 1.4. — Ces photooxydes, incolores, s'obtiennent par irradiation, en éther, des anthracènes correspondants. Le diméthoxy-1.4 diméthyl-9.10 anthracène ([12]), ([13]) conduit ainsi au photooxyde II *c*, $C_{18}H_{18}O_4$, F_{inst} 227-228°; le diméthoxy-1.4 phényl-9 méthyl-10 anthracène ([13]) au photooxyde VI *b*, $C_{23}H_{20}O_4$, F_{inst} 174-175°; le tétraméthoxy-1, 4.9.10 anthracène ([13]) au photooxyde II *d*, $C_{18}H_{18}O_6$, F_{inst} 239-240°.

c. Hydrogénation des photooxydes diméthylés en 9.10. — Ces deux photooxydes, V *c* et II *c*, sont réduits par AlH_4Li en les diquinols correspondants, donc de configurations cis, IV *c* et I.

Le dihydroxy-9.10 diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis, IV *c*, $C_{16}H_{16}O_2$, incolore, dimorphe, F_{inst} 180-181°, recristallisation et seconde fusion à 200°, sublimable, n'avait pas été décrit. Il est différent (dépression en mélange) du diquinol déjà connu, donc trans, F_{inst} 189-190° [F 181° ([14]); F 185-195° ([15]); F 185-190° ([16])] qui provient de l'action de CH_3MgI sur l'anthraquinone, III *a* ([14]), ([15]), ([16]). J'ai constaté que cette réaction donne aussi quelques centièmes du nouvel isomère.

Le diméthoxy-1.4 dihydroxy-9.10 diméthyl-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis, I, $C_{18}H_{20}O_4$, incolore, F_{inst} 199-200°, est également sublimable sous vide. Il a été identifié (épreuve du mélange) avec le diol provenant de la diméthoxy-1.4 anthraquinone, III *b*, par grignardage ([12]), ([13]), réaction donnant ici préférentiellement l'isomère cis, contrairement au cas précédent.

d. Hydrogénation des photooxydes diméthoxylés en 9.10. — Ces photooxydes, V *d* et II *d*, devraient conduire aux diols correspondants, qui sont ici des bis (hémiacétals) d'anthraquinones, sans doute instables dans le milieu (complexes aluminiques) et se transformant en anthaquinones, III *a* et III *b*. La seconde, diméthoxylée en 1.4, III *b*, a été effectivement obtenue. L'anthraquinone simple, III *a*, n'a pas été isolée; on a obtenu à sa place un mélange des diols cis et trans, ses produits d'hydrogénation ([8]).

En conclusion, la structure endoperoxydique est commune à tous les photooxydes anthracéniques, qu'ils soient dissociables ou thermostables.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) CH. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 6, 1939, p. 422; *Experientia*, Supplementum II, 1955, p. 27.

([2]) A. ÉTIENNE, *in* V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, 17, 1949, p. 1312.

([3]) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 5, 1938, p. 556.

([4]) CH. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 127; *Bull. Soc. Chim.*, (5), 6, 1939, p. 1649.

([5]) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, p. 357.

([6]) CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 9, 1942, p. 171.

([7]) A. ÉTIENNE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1233.

([8]) CH. DUFRAISSE, G. RIO et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1928.
([9]) CH. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 740.
([10]) A. MUSTAFA, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2435.
([11]) CH. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, 1037.
([12]) P. DE BRUYN, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1809.
([13]) Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 954.
([14]) M. A. GUYOT et CH. STAEHLING, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 33, 1905, p. 1144.
([15]) W. E. BACHMANN et J. M. CHEMERDA, *J. Org. Chem.*, 4, 1939, p. 583.
([16]) G. M. BADGER et R. S. PEARCE, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2314.

GÉOLOGIE. — *Les calcaires bartoniens du Maine et de l'Anjou occupent une ancienne dépression littorale ouverte vers le Sud-Ouest.* Note (*) de Mlle **SUZANNE DURAND**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude sédimentologique de sables éocènes du Maine et de l'Anjou, et la découverte de Foraminifères dans le calcaire bartonien à l'Est de Saumur, confirment la communication avec la mer, du bassin dans lequel se sont déposés les calcaires à *Discorbis* et Mollusques d'eau douce des environs du Mans. La structure géologique de la région indique que la dépression s'ouvrait vers le Sud-Ouest.

En découvrant dans les grès de la côte orientale de l'île de Noirmoutier, la flore des grès éocènes du Maine et de l'Anjou, Crié ([1]) a établi l'analogie paléontologique des deux formations. Une étude récente ([2]) m'a conduite à voir, dans les sables qui remanient du Crétacé et passent aux grès à Sabals à Noirmoutier, ainsi que dans les faciès identiques de Vendée et de Loire-Atlantique, des dépôts intercotidaux formés en bordure des zones de sédimentation des sables fossilifères et des calcaires lutétiens. En dépit des nombreux travaux qui leur ont été consacrés, les grès éocènes à l'Est du Massif armoricain et les calcaires qui leur sont associés, posent encore des problèmes. Il m'a paru possible de reprendre la question de leur origine en l'abordant suivant les méthodes de la sédimentologie qui ont fourni des résultats intéressants dans la région de la Basse-Loire.

O. Couffon ([3]) a donné une bibliographie détaillée des travaux anciens qui concluaient à l'origine continentale des grès et des calcaires considérés comme lacustres et datés du Bartonien (ou du Lutétien, A. Bigot). O. Couffon schématise la répartition des calcaires de la Sarthe et du Maine-et-Loire en entourant les gisements d'une courbe fermée correspondant au contour d'une zone lacustre, ou d'un seul grand lac, étendu du Sud d'Alençon au Sud de Saumur.

M. Y. Milon ([4]) a reconnu des organismes marins dans des accidents siliceux à grain fin associés aux grès à Sabals de la région, et a montré que le calcaire de la forêt de Bonnétable, à l'Est du Mans, est une véritable boue à Foraminifères emballant des coquilles de Mollusques d'eau douce

irrégulièrement réparties. M. L. Dangeard ([5]) a découvert des Foraminifères abondants dans le gisement voisin de Prévelles et quelques formes dans la meulière de Nogent-le-Rotrou. M. R. Abrard ([6]) pense que les Foraminifères sont remaniés et refuse de les considérer comme les témoins d'une large communication du bassin sédimentaire avec la mer et M. G. Denizot ([7]) critique les arguments qui ont pu faire considérer comme « marines les formations de l'Anjou et du Maine ».

Après une remarque de M. P. Marie, signalant que les Foraminifères de Bonnétable ne sont pas des formes pélagiques, comme on l'avait cru, mais appartiennent au genre benthique *Discorbis*, il m'a été possible de préciser ([8]) que tous les individus de Bonnétable et de Prévelles sont des *Discorbis bractifera* Le Calvez, dont le type a été pris dans le Lutétien du bassin de Paris et qu'ils représentent une faune résiduelle ayant résisté à des conditions de salinité anormalement basse, avec multiplication exceptionnelle d'individus d'une même espèce. Le milieu saumâtre propre aux Potamides a permis le développement de quelques Mollusques d'eau douce, d'Ostracodes et de Characées.

Les sables associés aux calcaires de Prévelles ont les caractères granulométriques et morphoscopiques de sables marins. Au Sud de Beaugé, sous les calcaires de l'Anjou, les sables plus ou moins consolidés, rapportés à l'Éocène (feuille d'Angers, 2e édition) reposent sur le sable sénonien par l'intermédiaire d'un niveau grossier. Les sables tertiaires ont la granulométrie et les courbes morphoscopiques de sables marins; ils remanient du Crétacé silicifié (orbicules, spicules) et un dépôt éolisé (grains ronds-mats entre 600 et 1200 μ; pourcentage maximum, 20 % à 840 μ).

Au Sud de Saumur, lieu-dit « La Gueule du Loup », les marnes et calcaires bartoniens recouvrent le Sénonien de la vallée du Thouet (feuille de Saumur). Une fouille profonde de 2 m, m'a permis de voir entre ces calcaires et le sable sénonien, une couche sableuse différente du Sénonien, ayant les mêmes caractères granulométriques et morphoscopiques que les sables éocènes de Beaugé (grains ronds-mats). Ces sables, contrairement aux divers échantillons de sables sénoniens examinés, renferment de la glauconie.

Enfin, le calcaire de Champigny-le-Sec (6 km S-E de Saumur), s'il est très pauvre en Limnées, renferme des Foraminifères. Il s'agit de petites formes, observées dans des plaques minces, rappelant par leur fréquence, leur variété, la minceur du test, les Foraminifères du calcaire de Saint-Ouen qui a la même structure microgranulaire que le calcaire de Champigny. Les conditions écologiques du Sud du bassin calcaire me paraissent différentes de celles qui régnaient au Nord. La rareté des Mollusques d'eau douce et la présence des Foraminifères variés peuvent s'expliquer par le voisinage prolongé de la mer et des incursions marines temporaires. La glauconie dans le sable trouvé sous le calcaire de Cham-

pigny montre le caractère littoral et transgressif du dépôt éocène qui a précédé la formation du calcaire.

Les calcaires de la Sarthe et du Maine sont localisés dans la dépression mise en évidence par M. R. Musset (9) entre la bordure orientale du massif armoricain et la falaise occidentale du plateau d'argile à silex qui s'étend à l'Ouest du bassin de Paris; ils ne dépassent pas, vers le Nord, la ride de terrains anciens des forêts de Perseigne et de Bellême qui traverse la dépression Dives-Loire. La structure de la région et la comparaison des calcaires de Bonnétable et de Champigny, suggèrent l'idée de l'ouverture du bassin calcaire vers le Sud-Ouest. La mer éocène armoricaine aurait envoyé vers l'Est un golfe précurseur de celui que M. G. Denizot (7) a reconnu à l'Oligocène. Les sables à débris végétaux seraient des dépôts de plage remaniant du Crétacé éolisé. L'étude malacologique datant du Bartonien inférieur le calcaire de Bonnétable, il semble que la partie Nord du golfe ait été séparée très tôt du domaine maritime, à la manière des étangs du Roussillon qui retiennent une faune d'origine marine supportant la dessalure. Vers le Sud (Champigny), le bassin calcaire serait resté plus longtemps ouvert vers le large. Les failles qui accidentent la dépression définie par M. R. Musset (9) ont pu contribuer à subdiviser la zone de sédimentation en petits bassins n'ayant eu les uns avec les autres que des communications temporaires.

L'hypothèse proposée pour coordonner une série d'observations est en accord avec la structure de la région; elle fait remonter à l'Éocène l'ébauche de la dépression Ouest-Est qui deviendra le bassin ligérien miocène. Les sables et les grès de la Sarthe et du Maine-et-Loire paraissent être, comme ceux de Noirmoutier qui renferment la même flore, des formations intercotidales. Le dépôt des calcaires pauvres en éléments clastiques, termine la sédimentation éocène d'abord essentiellement détritique.

(*) Séance du 16 février 1959.
(1) *Comptes rendus*, **92**, 1881, p. 759.
(2) *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1753.
(3) *Bull. Soc. Ét. scient. d'Angers*, 1909, 38e année, p. 9-28.
(4) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1435.
(5) *Bull. Serv. Carte Géol.*, no **211**, 1942, p. 33-40.
(6) *Géologie régionale du bassin de Paris*, Payot, 1950, p. 253.
(7) *Bull. Serv. Carte Géol.*, no **226**, 1950, p. 55-60.
(8) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 269-271.
(9) *Geographical Review*, **12**, no 1, 1922, p. 84-99.

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de l'Albien au Sud de Brignoles (Var).* Note de MM. **Guy Mennessier** et **Jean Sornay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Étudiant la prolongation vers l'Est du Massif de la Sainte-Baume, Ph. Zürcher décrivit en 1891 (1), (2), dans le synclinal de Camps au Sud de Brignoles, des calcaires à silex qu'il rapportait à l'Aptien.

N'y ayant trouvé que des débris indéterminables de Bélemnites, Ph. Zürcher se basait pour les dater sur leur analogie avec les calcaires à silex précédemment classés dans l'Aptien en Basse-Provence occidentale. La position stratigraphique des calcaires de Camps semblait justifier cette assimilation. En effet, Ph. Zürcher les montrait supportant en discordance le Sénonien à Hippurites et reposant sur des calcaires blancs urgoniens [rapportés depuis avec raison au Jurassique par G. Denizot (3)], par l'intermédiaire de marnes jaunes renfermant une faunule aptienne : *Belemnites semicanaliculatus* Blainv., *Ammonites dufrenoyi* d'Orb., *Toxoceras requieni* d'Orb., *Lima royeri* d'Orb., *Plicatula placunea* Lam., *Discoidea decorata* Desor., *Echinospatangus collegnii* d'Orb.

Plus récemment, la découverte de calcaires marneux cénomaniens à Alvéolines par S. Taxy-Fabre et C. Gouvernet (4), au débouché du vallon de l'Amarron au Sud de Brignoles, permettait de serrer de plus près l'âge des calcaires à silex.

En 1957, l'un de nous (G. M.) recueillait une faunule de céphalopodes à la base du premier banc des calcaires à silex, au contact des marnes jaunes. Le point fossilifère se trouve à 240 m à l'Est de la ferme des Adrets, sur le bord oriental du chemin qui descend de la cote 350,5 du plan directeur au 20 000e vers le Sud-Est.

Les Ammonites sont accompagnées par des Bélemnites, des débris d'Échinodermes et quelques Lamellibranches. Ces fossiles sont en mauvais état à l'exception des Ammonites. La détermination de celles-ci (J. S.) a permis de reconnaître les espèces suivantes : *Hypacanthoplites* sp. ind. ex. gr. *elegans* (Frit.), *Silesitoides* cf. *nepos* (Douv.), *S.* sp. ex. gr. *balearensis* (Fall.).

La première de ces espèces appartient à la zone supérieure de l'Aptien ou Clansayésien, les deux dernières sont albiennes. Il en résulte donc que les calcaires à silex de Camps représentent tout ou partie de l'Albien.

On sait que les affleurements clansayésiens et albiens sont très rares en Provence et localisés dans les chaînons de la Nerthe et de l'Étoile [L. Collot (5), Ph. Matheron (6)] et au Revest, près de Toulon [E. Roch (7)]. Il est d'autant plus intéressant de trouver un nouveau témoin d'Albien, affleurant sur près de 2 km^2 et puissant de 200 m environ. Les calcaires

à silex de Camps jalonnent l'avancée vers l'Est du golfe de Basse-Provence de L. Collot et sont dans le prolongement du lambeau cénomanien de l'Amarron. L'extension minimum actuellement reconnaissable de ce golfe à l'Albien dépasse de plus de 6 km celle trouvée pour le Cénomanien (4). La conservation de l'Albien a été rendue possible par l'accentuation du synclinal de Camps aussitôt après son dépôt et avant le retour du Cénomanien discordant. Ce synclinal avait d'ailleurs été probablement esquissé lors des premiers mouvements de l'isthme durancien au Crétacé inférieur. Il a ainsi facilité et guidé l'avancée vers l'Est de la mer albienne.

En conclusion, il convient de retenir l'existence d'un important affleurement de calcaires à silex albiens, autrefois rapporté à l'Aptien, dans le synclinal de Camps, près de Brignoles. Ces calcaires mettent en évidence, avec une grande netteté, l'avancée vers l'Est du golfe de Basse-Provence au travers de l'isthme durancien durant l'Albien, précisant nos connaissances sur la paléogéographie provençale pour cet âge.

(1) PH. ZÜRCHER, *Bull. Carte géol. Fr.*, 11, n° 18, 1891, p. 321-335, 4 pl., 1 carte.

(2) PH. ZÜRCHER, *Carte géologique détaillée de la France au* 80 000e, feuille n° 236, Draguignan, 1891.

(3) G. DENIZOT, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1946, p. 101-102.

(4) C. GOUVERNET et S. TAXY-FABRE, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 302.

(5) L. COLLOT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 18, 1890, p. 49-102, 4 fig.; 19, 1891, p. 39-92, 7 fig., 1 pl.

(6) PH. MATHERON, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4, 1846, p. 261-269.

(7) E. ROCH, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 26, 1926, p. 287-294, 4 fig., 1 pl.

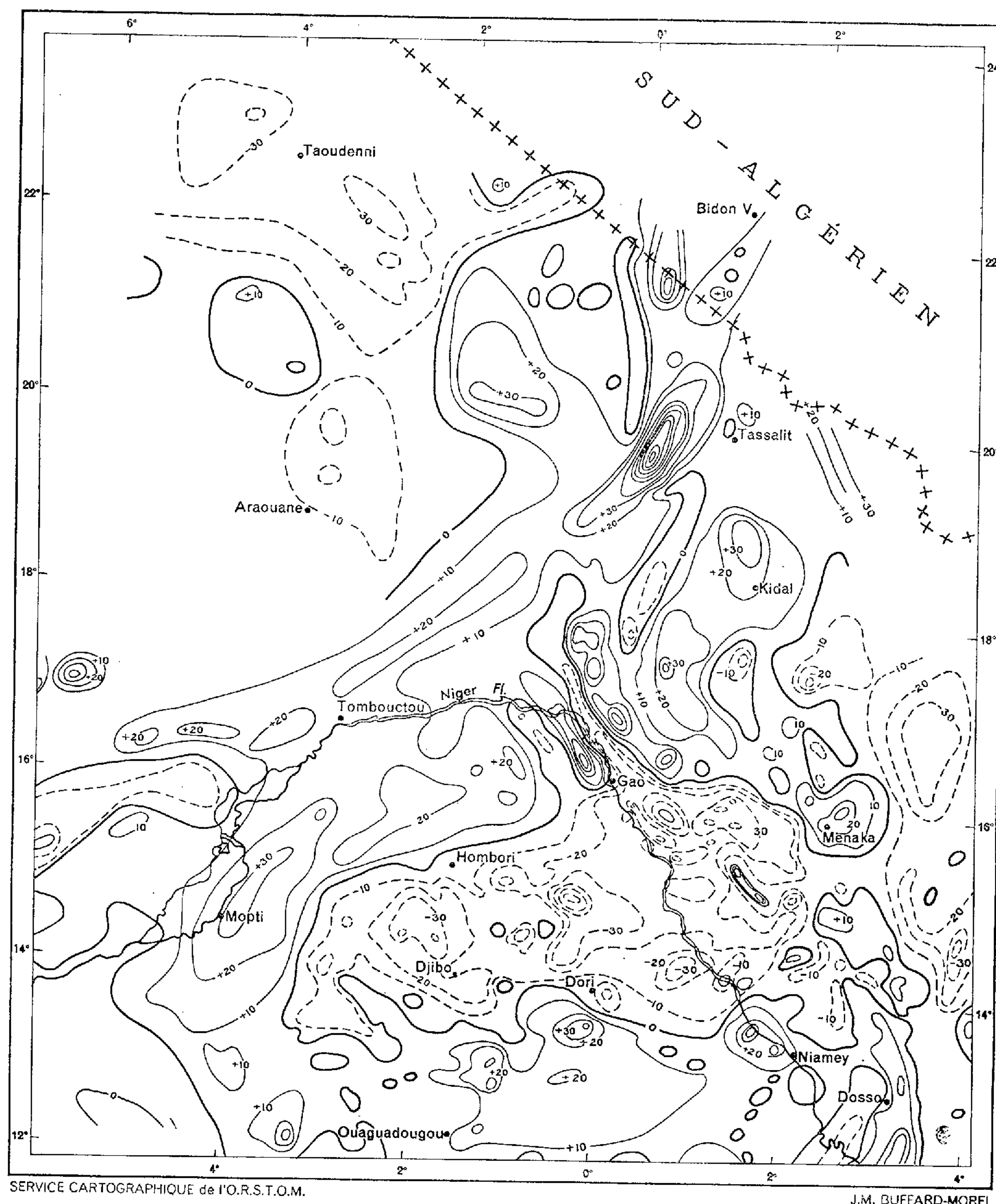
(Laboratoire de Paléontologie du Muséum.)

GRAVIMÉTRIE. — *Relations de la carte gravimétrique du centre de l'Afrique occidentale française avec les grandes unités géologiques.* Note (*) de Mlle **YVONNE CRENN**, MM. **JOSEPH METZGER** et **JULIEN RECHENMANN**, présentée par M. Pierre Tardi.

Cette carte est basée sur près de 8 000 mesures faites par l'Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer, de 1953 à 1958, à l'aide de deux gravimètres « North American » et d'un gravimètre « Worden »; elle représente les courbes tracées de 10 en 10 mGal d'égale valeur de l'anomalie isostatique calculée dans l'hypothèse d'Airy avec une profondeur de compensation de 30 km; les résultats seraient du reste peu différents dans les autres systèmes classiques de compensation.

En règle générale, seuls les terrains primaires ou plus anciens ont dans la région considérée des directions tectoniques bien marquées; il est donc probable que la carte gravimétrique reflète davantage la structure des

terrains anciens que celle des recouvrements post-primaires et qu'on peut en tirer quelques indications sur les limites des grandes unités géologiques et les directions tectoniques profondes.



L'ensemble de la carte est séparée en deux zones par une ligne de forte variation gravimétrique au voisinage du méridien 0°. Cette ligne est jalonnée de Bidon V à Dosso par de nombreuses anomalies positives dues

à des roches magnétiques; on peut donc supposer qu'il s'agit du remplissage par des intrusions de roches basiques, d'une ligne de fracture du socle; son origine précambrienne est probable car sa direction est à peu près celle des terrains du Dahomeyen rencontrés au Nord du Dahomey ainsi que dans l'Adrar des Iforas.

Cette ligne a cependant joué à une époque beaucoup plus récente, ce que montrent les accidents suivants :

— synclinal d'Asselar au Sud-Ouest de Tessalit;

— remplissage crétacé et éocéné du détroit Soudanais, dans la région de Gao.

A l'Ouest de cette ligne plusieurs grandes unités apparaissent sur la carte. On distingue du Nord au Sud :

Le bassin de Taoudenni, il présente une anomalie régulière de l'ordre de — 30 mGal dans une région où affleurent des sédiments primaires du Silurien au Carbonifère. La zone la plus profonde de ce bassin, indiquée par le minimum gravimétrique, se trouve près du contact du Dévonien et du Carbonifère inférieur, bien au Nord des dépôts plus récents du Carbonifère supérieur; la bordure Nord du bassin se serait donc relevée au cours du Carbonifère. Il est peu probable que le bassin soit très profond au Sud du parallèle 21°.

Anomalie positive régionale Mopti-Hombori. — Cette anomalie s'étend sur une longueur de 500 km depuis San au Sud-Ouest jusqu'au voisinage de Gao au Nord-Est. A l'Est du méridien 2° W, elle coïncide avec un géosynclinal de schistes lourds primaires ou précambriens; à l'Ouest de ce méridien n'affleurent que des grès ou des alluvions du Niger; la continuité de l'anomalie permet de supposer que le géosynclinal de schistes s'étend jusqu'à San, sous la couverture gréseuse. Cette région est de toute la zone étudiée celle qui contient le moins d'anomalies locales, ce qui prouve l'homogénéité des terrains sous-jacents; une épaisseur de 5 à 10 km de schiste est vraisemblable. L'anomalie liée au géosynclinal s'interrompt brusquement au voisinage du méridien 1° W; il y apparaît une direction secondaire Sud-Est-Nord-Ouest, perpendiculaire à son axe, tandis que la carte géologique indique un chevauchement des couches parallèlement à cette direction; il est donc probable que postérieurement à sa formation, l'extrémité du géosynclinal ait subi une poussée de direction Sud-Ouest, ayant accumulé les schistes plastiques, en une sorte de bourrelet au niveau de Doro. Ceci est très vraisemblablement en relation avec l'effondrement du détroit Soudanais.

Anomalie négative régionale Djibo-Ansongo. — Cette anomalie est de l'ordre de — 20 à — 30 mGal, les terrains affleurant sont :

— Dans la moitié Nord, les alluvions récentes de la plaine du Gondo à l'Ouest, et les schistes de la bordure Sud du géosynclinal à l'Est;

— Dans sa moitié Sud, des terrains en général granitiques.

L'anomalie régionale peut être interprétée comme l'indice d'une forte épaisseur de la couche granitique en bordure du géosynclinal; le relèvement de celui-ci se serait effectué surtout sur sa bordure Nord. Le grand nombre des anomalies gravimétriques et magnétiques et leur irrégularité indiquent que le socle a été percé de nombreuses intrusions acides et basiques.

Aucune structure d'ensemble ne semble liée à la plaine du Gondo qui est sans doute peu profonde.

Mise à part l'anomalie négative liée au bassin sédimentaire, au Nord-Ouest de Mopti, les autres régions situées à l'Ouest du méridien 0° ne présentent pas de structure remarquable; il est probable qu'il n'y existe pas d'accidents importants, ni dans le socle profond, ni dans la couverture sédimentaire.

A l'Est de la ligne de fracture du méridien 0°, il n'apparaît aucun accident tectonique remarquable. On peut y noter cependant une orientation Nord-Sud des anomalies qui refléteraient la direction des plissements du socle. La zone la plus profonde du bassin du Niger semble la fosse de Tenekert au Nord-Est de Menaka, dont la profondeur serait de l'ordre de 4 000 m.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

AÉRONOMIE. — *Quelques effets d'explosions nucléaires sur les sondages ionosphériques verticaux.* Note (*) de MM. **Dimitri Lepechinsky** et **Claude Davoust**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons recherché sur les sondages ionosphériques de Tahiti, de Mauï (îles Hawaï) et de Rarotonga (Pacifique), les anomalies éventuelles qu'ils présentaient lors des explosions de bombes atomiques signalées dans l'Océan Pacifique :

— le 1er août 1958 à 10 h 50 m T. U.;

— le 12 août 1958 à 10 h 30 m T. U.

1. *Explosion du 1er août.* — A. L. Cullington a récemment rendu compte (1) qu'à l'Observatoire magnétique d'Apia (13°48′ S, 171°46′ O), le 1er août 1958 à 10 h 51 m T. U., une illumination du ciel analogue à une aurore polaire a été remarquée par J. G. Keys dans la direction Ouest.

Exceptionnel dans ces basses latitudes le phénomène n'eut qu'une courte durée puisqu'il disparut vers 11 h 05 m T. U. L'auteur rattache cette aurore, qui fut accompagnée d'un début brusque magnétique (SSC) sur les magnétogrammes d'Apia — non apparent sur ceux de Amberley (à 43°09 S et 172° 43 E), à l'explosion d'une bombe atomique le même

jour et pratiquement au même moment, au-dessus de l'île Johnston (environ 15°30′ N, 169° W) à une altitude d'environ 160 km. L'indice magnétique Kp pour la période de 09 à 12 h du 1er août 1958, n'a cependant été que de 4 sur 9, accusant une situation relativement calme.

Les ionogrammes de Tahiti (17°20′ S, 149° 20′O) révèlent que le 1er août 1958 à 11 h une *absorption anormale* commence à se manifester. En effet, la fréquence minimum à partir de laquelle les échos apparaissent (« fmin ») était à 11 h de 1,35 Mc/s, alors que normalement elle est inférieure à 1,2 Mc/s. De plus, les traces multiples de la couche F n'étaient qu'au nombre de 2 au lieu de 3 comme à l'accoutumée; le seul multiple visible n'apparaissait d'ailleurs qu'au-delà de la fréquence de 5 Mc/s environ, la partie basse fréquence de la trace étant complètement absorbée. Enfin, les échos diffus toujours présents sur les sondages de cette heure (entre les multiples de la couche F) avaient complètement disparu.

Une panne du sondeur de Tahiti n'a pas permis de voir comment la situation a évolué au cours des heures suivantes. A 16 h, l'ionogramme présentait dans la couche F une diffusion anormale, mais pas d'anomalie sur la foF 2.

Cette *absorption nocturne* étant exceptionnelle à Tahiti, nous avons recherché si d'autres stations ionosphériques du Pacifique avaient enregistré le même phénomène.

Les valeurs horaires de la station de Mauï (20° N 150° O), distante de 800 km à peine de l'île Johnston révèlent aussi une *anomalie d'absorption très marquée* entre 11 et 14 h T. U. (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Station de Mauï (Hawaï).

Heures T. U.	« fmin » en Mc/s — Dates.			fo F 2 en Mc/s — Dates.		
	31 juillet.	1er août.	2 août.	31 juillet	1er août.	2 août.
0900	1,2	1,2	1,8	9,0	11,1	9,0
1000	E 1,1 S	1,5	1,3	9,1	10,0	9,0 F
1100	E 1,1 S	2,5	1,4	8,8	9,5	8,0
1200	1,5	B	1,3	8,4	B	7,7
1300	E 1,1 S	B	1,5	8,1	B	7,5
1400	E	1,6	1,4	7,8	U 2,6 F	6,6
1500	E 1,1 S	1,4	1,6	7,7	U 2,4 F	5,9
1600	E 1,1 S	3,0	2,0	7,1	4,6	5,7

B, mesure rendue impossible du fait de l'absorption; U...F, mesure rendue douteuse par suite de la présence d'échos diffus; E...S, plus petit que ... à cause du brouillage; E, $< 1,0$ Mc/s.

L'accroissement de l'absorption à partir de 11 h le 1er août 1958 s'est produit à Mauï comme à Tahiti sans que la foF 2 se soit trouvée initia-

lement affectée. A 12 et 13 h l'absorption a provoqué un « black-out » total; puis, à 14 et 15 h, la fo F 2 a considérablement baissé à Mauï — cette couche présentant en même temps des échos diffus inhabituels.

Par contre, rien de bien marqué n'est accusé par les sondages de Rarotonga (21°12′ S, 159°46′ O), plus éloignée il est vrai de l'île Johnston.

2. *Explosion du 12 août.* — La station de Tahiti ayant été en panne, nous avons examiné les sondages de Mauï et de Rarotonga. Ceux-ci révèlent un net accroissement de l'absorption, à partir de 16 h dans les deux stations (*voir* tableau II). A Mauï, le « black-out » finit par être complet à partir de 22 h et dure jusqu'à 3 h. A Rarotonga, une forte absorption ne se manifeste qu'à partir de 17 h : elle n'atteint cependant pas le degré du « black-out ». Par contre, rien d'anormal n'apparaît sur la fo F 2 dans les deux stations.

L'indice magnétique Kp n'a été le 12 août 1958 que de 3^- de 9 à 12 h et de 1^- de 15 à 18 h.

TABLEAU II.

Valeurs des « fmin » en Mc/s.

Heures T. U.	Station de Mauï. — Dates.			Station de Rarotonga. — Dates.		
	11 août.	12 août.	13 août.	11 août.	12 août.	13 août
1400	C	1,4	1,6	E	E	1,3
1500	C	1,9	1,2	E	E	1,4
1600	C	6,3	2,0	E	E	1,4
1700	C	B	3,3	E	3,7	U 1,6 S
1800	C	7,0	3,1	1,1	4,0	3,1
1900	2,4	7,4	3,8	1,4	U 7,4 S	2,7
2000	2,8	7,0	4,2	1,5	8,0	2,9
2100	3,1	7,0	4,8	2,3	7,0	3,2
2200	3,1	B	4,4	2,2	7,0	3,5
2300	C	B	4,2	1,8	4,7	3,6
2400	C	B	4,1	U 2,0 S	4,0	3,7
0000	C	B	3,9	1,5	4,4	4,0
0100	2,5	B	3,6	1,3	4,0	3,0
0200	1,8	B	3,0	1,2	3,4	2,4
0300	1,3	E 3,6 C	2,7	E	2,9	2,0
0400	E	3,3	2,0	E	1,5	1,3
0500	1,4	2,3	1,3	E	1,5	E
0600	1,1	1,7	1,5	E	1,3	E

3. *Conclusion.* — Les résultats indiqués ci-dessus pour le 1er août, lors de la manifestation « aurorale » de l'explosion atomique à une altitude nettement « ionosphérique », accusent une excellente corrélation avec l'absorption exceptionnelle constatée à Mauï et à Tahiti. L'existence d'un

tel effet « ionosphérique » de la bombe, s'explique par l'échauffement intense de la basse ionosphère — donnant lieu à une absorption accrue allant jusqu'au « black-out » dans les régions distantes de moins de 1000 km de l'île Johnston.

L'explosion du 12 août n'aurait-elle été ressentie par l'ionosphère de Maui et de Rarotonga qu'à partir de 16 h T. U., alors qu'elle aurait eu lieu à 10 h 30 m. D'après les résultats du 1er août un tel décalage dans le temps n'est guère probable; c'est donc vers 16 h plutôt que vers 10 h 30 m qu'il faudrait situer l'explosion. Toutefois, l'hypothèse d'une dérive lente du nuage radioactif ou d'une altitude différente de l'explosion ne peuvent être complètement écartées.

Le « rayon d'influence ionosphérique » des explosions atomiques semble avoir été de 3 500 km environ pour la bombe du 1er août et de l'ordre de 5 000 km pour celle du 12 août.

(*) Séance du 16 février 1959.
(1) *Nature*, 15 novembre 1958, p. 1365.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Existence et signification de cloisonnements épidermiques extraaxillaires chez quelques Linaires.* Note (*) de Mme **Marguerite Champagnat**, présentée par M. Lucien Plantefol.

D'après des observations de cloisonnements épidermiques extraaxillaires, faites sur divers organes de plusieurs Linaires, puis des expériences de bouturage conduisant à des bourgeons à partir d'initiations épidermiques identiques, on peut conclure que les mitoses épidermiques fréquentes chez les Linaires, sont des ébauches de rameaux, normalement inhibées par tout bourgeon axillaire différencié.

L'étude anatomique et cytologique du bourgeonnement chez les Linaires nous a permis d'observer à maintes reprises, sur les épicotyles, des cloisonnements épidermiques particuliers au voisinage de l'aisselle des feuilles, mais en dehors cependant du point où se forment normalement les bourgeons.

Ces particularités sont surtout fréquentes chez la *L. striata* D. C. et la *L. dalmatica* Mill. cultivés sous lumière artificielle faible (1 500 lx), mais elles existent aussi chez la *L. bipartita* Willd, lorsque l'éclairage est plus intense (5 000 lx). Par contre, elles sont exceptionnelles sur des plantes cultivées à la lumière solaire directe.

Souvent l'évolution se réduit à une ou deux cloisons supplémentaires dans une cellule. Mais parfois les mitoses sont plus nombreuses et le petit massif cellulaire produit (*fig.* 1) rappelle beaucoup les premiers stades de la formation d'un bourgeon sur une bouture de feuille (*Begonia,* par exemple).

On connaît, d'autre part, le grand rôle joué par l'épiderme dans la genèse des bourgeons chez les Linaires : les bourgeons hypocotylaires ([1]) et de nombreux bourgeons axillaires provenant ou non de la dédifférenciation d'une aisselle vide ([2]), ([3]), ([4]) sont d'origine purement épidermique.

Nous nous sommes donc demandée si ces cloisonnements extraaxillaires ne représentaient pas les premiers stades d'un bourgeonnement très tôt inhibé. Cette hypothèse était d'ailleurs renforcée par le fait qu'on n'observe

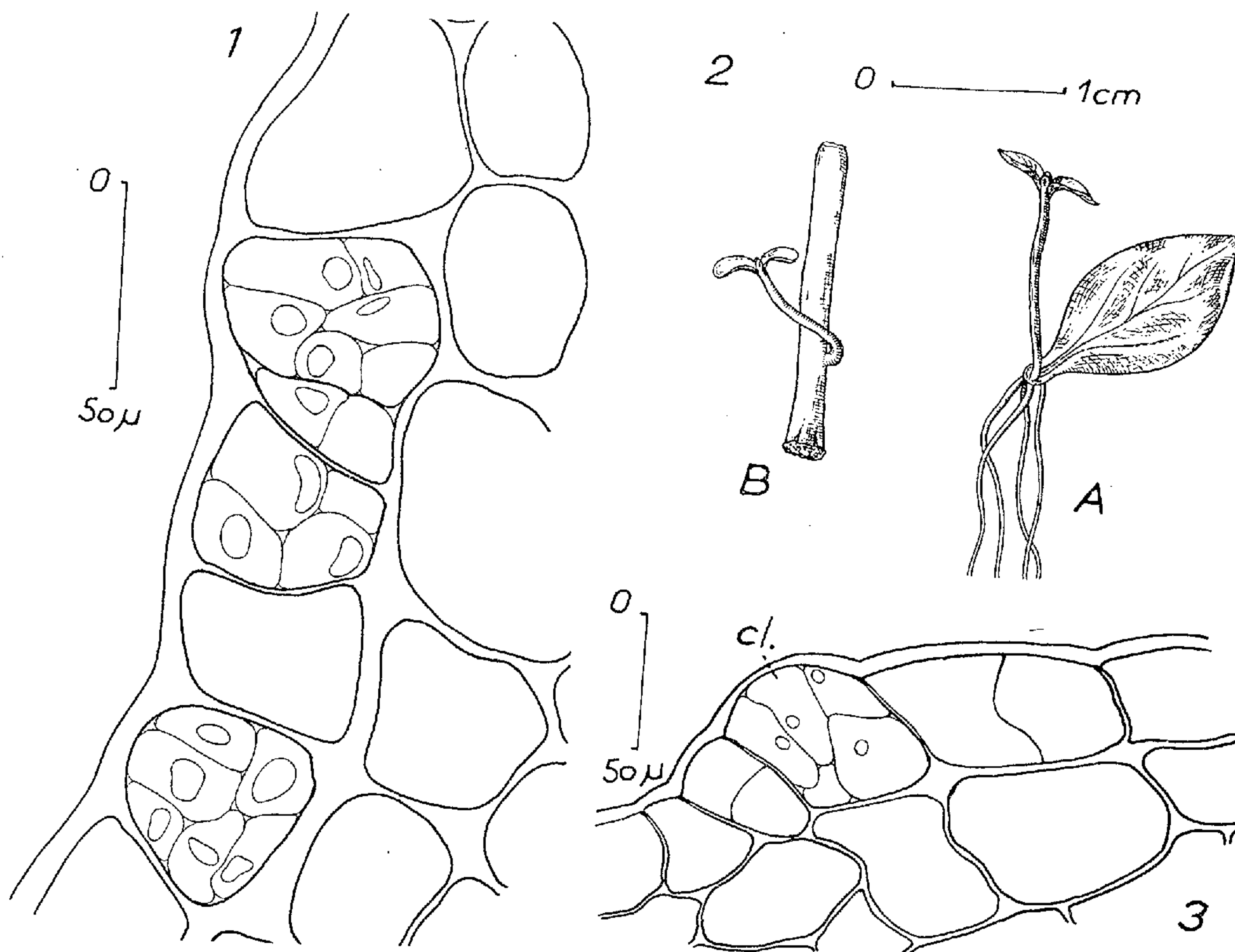


Fig. 1. — *L. bipartita* Willd : cloisonnements épidermiques sur le limbe à 2 mm environ de l'aisselle.

Fig. 2. — *L. striata* D. C. : boutures de feuille (A) et de tige (B) ayant engendré un bourgeon. Seul le limbe possède un pouvoir rhizogène.

Fig. 3. — *L. striata* D. C. : coupe longitudinale dans un pétiole après bouturage. Les cloisonnements épidermiques (Cl) représentent les premiers stades du développement d'un bourgeon. Ils sont semblables à ceux représentés dans la figure 2.

jamais ces mitoses supplémentaires en même temps qu'un axillaire bien développé. Elles vont au contraire toujours de pair avec des aisselles vides ou de très petites ébauches épidermiques assez éloignées d'elles.

Nous avons donc cherché à bouturer des feuilles et des entre-nœuds isolés. Il s'agissait de savoir si ces organes pouvaient donner naissance à des bourgeons de néoformation et, dans l'affirmative, si ces jeunes tiges étaient d'origine épidermique.

Sectionnés à 1,5 mm environ des aisselles, limbes et segments de tige étaient disposés, soit sur du papier filtre, soit sur du sable humide dans des boîtes transparentes en matière plastique maintenues sous un éclairage artificiel de 6 000 lx (jour d'une durée de 16 h). Plusieurs essais ont été réalisés avec des résultats concordants. Les espèces utilisées étaient les *L. bipartita* Willd, *striata* D. C., *dalmatica* Mill, *vulgaris* Mill.

1° Au bout de deux semaines environ des racines apparaissent à l'extrémité des limbes et parfois au pôle radiculaire des entre-nœuds. Elles sont peu nombreuses (une à quatre) et peuvent être ou non précédées par un volumineux cal de cicatrisation. Puis, après un nouveau laps de temps variant de 10 à 40 jours, des bourgeons se développent à leur tour. Chaque bouture en porte un ou, plus rarement, deux. Ils sont le plus souvent insérés entre les racines, mais peuvent aussi s'en éloigner notablement (*fig.* 2 B). Ces jeunes plantes néoformées ont pu être repiquées en pot et ont engendré des Linaires normales fleurissant et fructifiant.

2° Des fixations faites peu après la sortie des racines nous ont permis, après coupes en série (5 μ) et coloration par la méthode de Sharman ([5]), d'observer le mode d'initiation des bourgeons. Comme on pouvait le penser, ils sont d'origine épidermique et les premiers stades sont identiques à certains cloisonnements extra-axillaires décrits ci-dessus (*fig.* 3). Il est donc raisonnable de conclure que le pouvoir caulogène de l'épiderme des Linaires n'est pas localisé aux hypocotyles et aux aisselles foliaires, comme on aurait pu le croire à la suite de nos précédentes observations ([1]), ([2]), ([3]), mais qu'il s'étend au contraire à toute la plante. Certes, nous n'avons pu observer directement la transformation en tiges feuillées des cellules recloisonnées qui existent normalement sur les tiges et les feuilles, mais les images des néoformations sur les boutures leur sont trop semblables pour qu'on puisse envisager qu'il s'agisse de deux phénomènes différents.

Il est bon de souligner aussi que la majorité des recloisonnements extra-axillaires existent sur les espèces (*L. striata*, *L. dalmatica*, *L. vulgaris*) qui, dans la nature, possèdent de nombreux bourgeons axillaires normaux, mais qu'ils apparaissent uniquement lorsque ces bourgeons sont, dans une large proportion, supprimés par des conditions de culture très spéciales (lumière de faible intensité). On peut évidemment penser qu'il y a un lien de cause à effet entre cette inhibition et l'existence des mitoses particulières signalées ici. Mais cette hypothèse n'explique pas pourquoi d'autres espèces (*L. chalepensis*, par exemple) qui montrent toujours de nombreuses aisselles vides ([3]) ne semblent pas présenter ces cloisonnements.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) M. CHAMPAGNAT, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 1951, p. 121.
([2]) M. CHAMPAGNAT, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 963.
([3]) M. CHAMPAGNAT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1264.
([4]) M. CHAMPAGNAT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 153.
([5]) B. C. SHARMAN, *Stain Techn.*, 18, 1943, p. 105.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transformation de l'apex végétatif de* Nicotiana tabacum *L.* (*variété white burley*) *en apex inflorescentiel.* Note de Mlle **JANINE BONNAND**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'activité mitotique, dans l'apex inflorescentiel de *N. tabacum* L. est principalement latérale, bien qu'aucune zonation ne soit, en général, visible. Bractées, bourgeons inflorescentiels et sépales de la fleur terminale, répartis sur deux hélices, sont issus de l'activité d'un méristème latéral, continuation de l'anneau initial végétatif.

L'inflorescence de *N. tabacum* L. est une grappe de cymes généralement unipares. L'axe de cette grappe, qui prolonge l'axe végétatif, s'achève par une fleur terminale; il porte 10 à 15 bractées qui peuvent être réparties, chez la plante adulte, sur deux hélices prolongeant les hélices foliaires. Chaque bractée axille une cyme. La transformation de l'apex végétatif en apex inflorescentiel a fait l'objet d'une étude ontogénique qui a permis de montrer les faits suivants :

1. Au cours de la phase végétative, l'anneau initial est nettement mis en évidence tant par les caractères cytologiques et histochimiques (*fig.* 1) que par les caractères dynamiques [activité mitotique principalement latérale (*fig.* 7)]. A la *fin de la phase végétative* (*fig.* 2, 2 *bis*), la zonation a presque disparu ([1]). Mais les relevés de mitoses montrent que l'activité mitotique, devenue plus importante dans la région centrale ou « méristème d'attente », est cependant prédominante dans les régions latérales (*fig.* 8).

2. Lors de la *phase inflorescentielle*, s'édifient, très rapidement, 10 à 15 bractées; à leur aisselle se développent précocement de volumineux bourgeons qui seront chacun à l'origine d'une cyme. Les figures 3 et 3 *bis* représentent un apex lors de la phase inflorescentielle; les changements de forme et de structure amorcés dès la fin de la phase végétative sont accentués : la convexité de l'apex a augmenté, la zonation a totalement disparu. Cependant, l'activité mitotique paraît inchangée : elle reste prédominante dans les régions latérales, bien que le méristème d'attente semble manifester une activité légèrement supérieure à celle observée au cours de la phase végétative (*fig.* 9).

Ces caractères peuvent être observés jusqu'à la formation de la fleur terminale (*fig.* 4, 4 *bis* et 10), les seuls changements notables étant une

augmentation de la convexité de l'apex et une importante diminution de son diamètre. A l'aisselle des bractées, les bourgeons inflorescentiels naissent de plus en plus tôt et leur développement est de plus en plus rapide : les derniers bourgeons inflorescentiels naissent en même temps que leur bractée (*fig.* 4 et 4 *bis*); ils sont déjà de volumineux primordiums lorsque le premier sépale de la fleur terminale apparaît (*fig.* 5 et 5 *bis*).

3. *Le développement des bourgeons inflorescentiels* débute lorsque le premier sépale de la fleur terminale apparaît. Lorsque les cinq sépales, nés successivement, sont visibles (*fig.* 6) (ils peuvent être alors répartis, comme les bractées, sur deux hélices prolongeant les deux hélices foliaires), la totalité des bourgeons inflorescentiels montre des signes d'organogénèse. Le développement des cymes latérales commence.

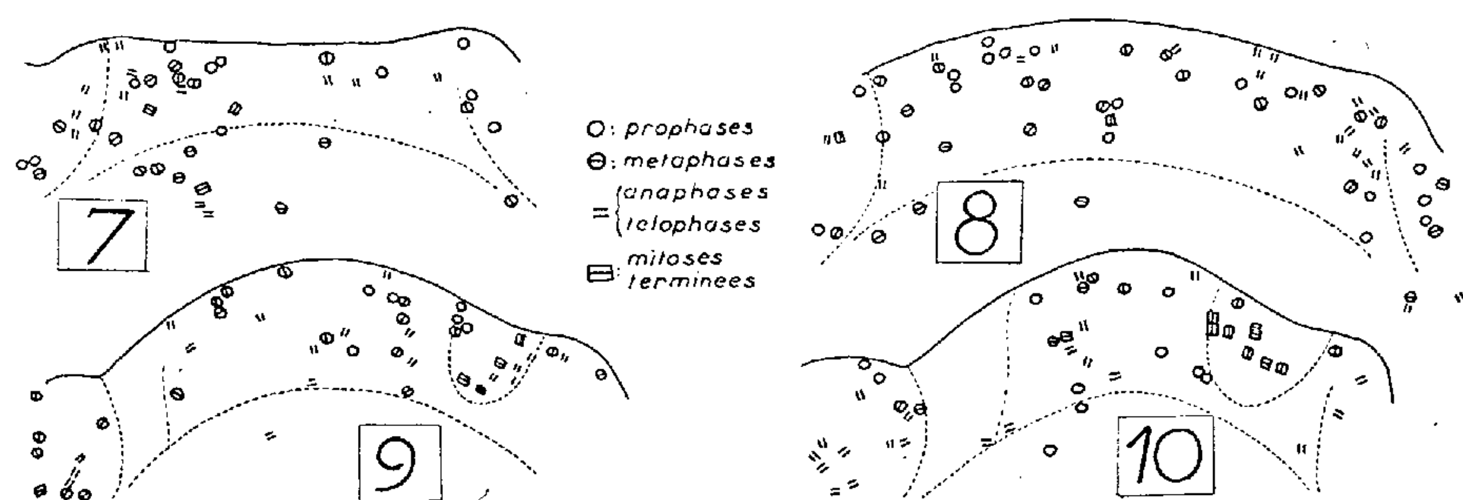


Fig. 7, 8, 9 et 10. — Superpositions des relevés de mitoses de sept coupes longitudinales axiales. Fig. 7 : Phase végétative. Fig. 8 : Fin de la phase végétative. Fig. 9 : Phase inflorescentielle. Fig. 10 : Formation de la dernière bractée.

En conclusion, l'activité mitotique est prédominante dans les régions latérales de l'apex, que celui-ci édifie des feuilles ou des bractées. Le temps nécessaire à l'édification de ces bractées est extrêmement court ([2]); ce fait pourrait peut-être expliquer la répartition homogène des acides ribonucléiques dans l'apex ([3]) : l'augmentation de leur teneur dans le méristème d'attente précéderait de très peu l'activité organogène de celui-ci.

Deux interprétations principales ont été données sur le fonctionnement du méristème apical dans la grappe : les bractées et les bourgeons floraux sont issus de l'activité du méristème d'attente ([4]); les bractées et les bourgeons floraux sont issus de l'activité de l'anneau initial qui aurait changé de fonction et serait devenu inflorescentiel ([5]). Il paraît logique, dans le cas présent, d'attribuer la naissance des bractées, des bourgeons qu'elles axillent et des sépales de la fleur terminale, à l'activité d'un tel anneau; sans doute n'est-il pas, en général, visible sur les coupes histologiques mais son activité est manifeste. L'étude morphologique montrant la possibilité de tracer deux hélices situées sur les prolongements des deux hélices foliaires confirme cette interprétation. La diminution de taille de l'apex serait due au fait que la régénération devient incomplète : les plasto-

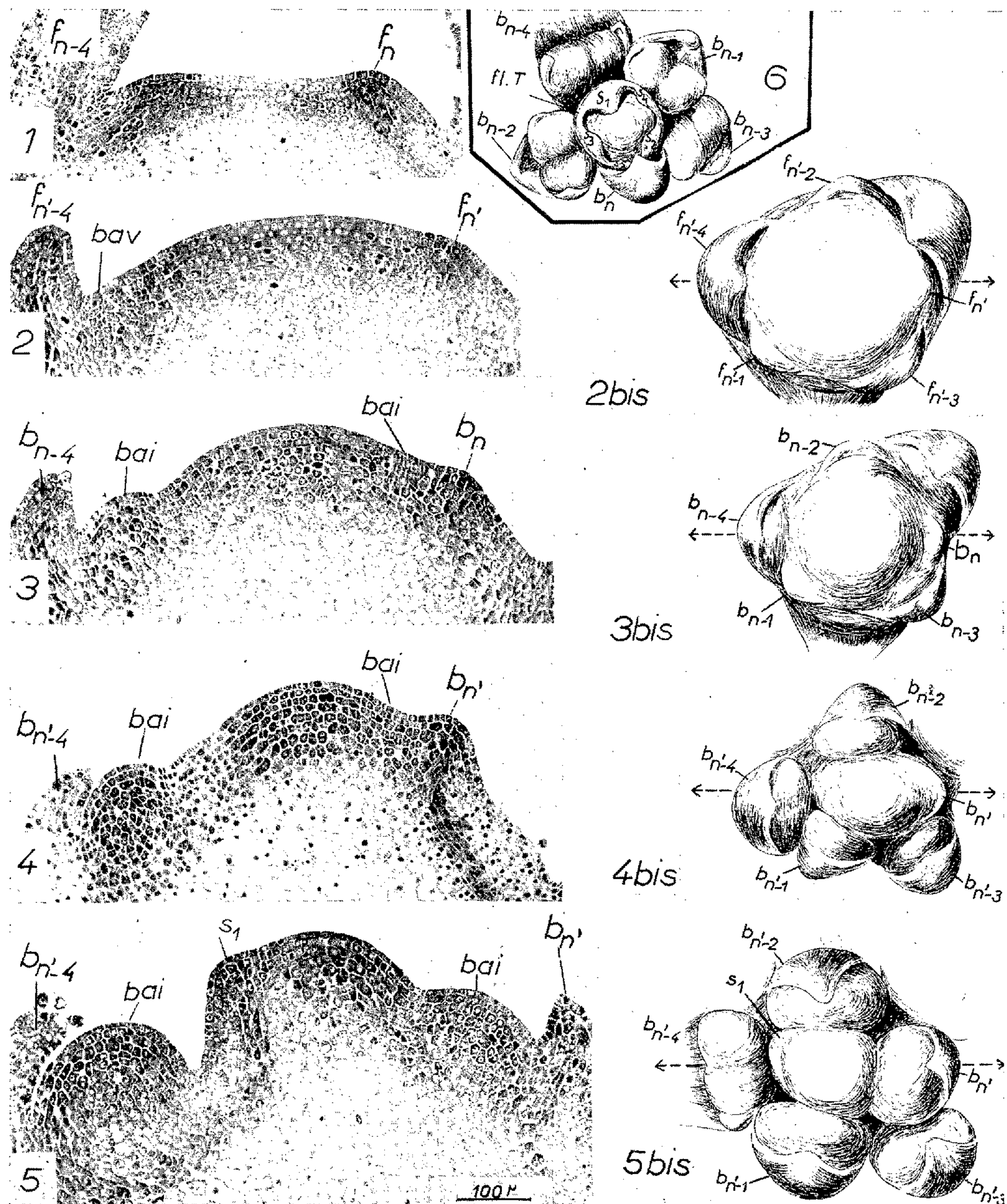


Fig. 1, 2, 3, 4 et 5. — Coupes longitudinales de l'apex de *N. tabacum* L. traité suivant la méthode de Brachet. Fig. 1 : Phase végétative. Fig. 2 : Fin de la phase végétative. Fig. 3 : Phase inflorescentielle. Fig. 4 : Formation de la dernière bractée. Fig. 5 : Formation du premier sépale de la fleur terminale.

Fig. 2 *bis*, 3 *bis*, 4 *bis* et 5 *bis*. — Aspect morphologique, vu à la loupe, des apex étudiés en 2, 3, 4 et 5. Le sens de la flèche indique l'orientation des coupes (G × 95).

Fig 6 *bis*. — Développement des bourgeons inflorescentiels (G × 50).

f, feuille; *b*, bractée; *b. a. v.*, bourgeon axillaire végétatif; *b. a. i.*, bourgeon axillaire inflorescentiel; S, sépale, *fl. T.*, fleur terminale.

chrones étant alors très courts, l'anneau, qui n'a plus le temps de se régénérer entièrement, s'amenuise progressivement. On remarque, d'autre part, une importante diminution de la largeur du méristème médullaire, sans doute également en relation avec ce changement de taille.

(1) A. Fardy, J. Cuzin et D. Schwartz, *Ann. Inst. Exp. Tabac Bergerac*, 1, n° 4, 1953.
(2) 15 bractées sont édifiées en 8 à 15 jours alors que les 30 à 40 feuilles sont formées en 5 à 7 mois.
(3) Parfois cependant, une zonation a pu être observée dans l'apex, avant la naissance du premier sépale de la fleur terminale.
(4) A. Lance et P. Rondet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 712.
(5) M. Hadj Moustapha, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 710; G. Bersillon, *ibid.*, 245, 1957, p. 1455; R. Phelouzat, *ibid.*, 245, 1957, p. 2525.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les anomalies foliaires apparues chez quatre espèces à feuilles composées après traitement par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.* Note de M. **Philippe Levacher**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les anomalies foliaires apparues chez les quatre espèces sont tout à fait comparables. Elles peuvent être ramenées à trois types : réduction dans le mode de division de la feuille; augmentation du nombre des folioles; diminution des dimensions du limbe, surtout en largeur.

Les expériences ont porté sur une Rosacée : la Pimprenelle (*Poterium sanguisorba* L.), et sur trois Ombellifères : le Céleri (*Apium graveolens* L.), la Carotte (*Daucus carota* L.) et le Cerfeuil (*Anthriscus cerefolium* Hoffm.). Les plantes, cultivées en serre, ont reçu des pulvérisations de 2.4-DPA (solution aqueuse, à la concentration 10^{-4}, du sel de sodium de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique), lorsqu'une à trois feuilles étaient extérieurement visibles.

Les quatre espèces se sont montrées sensibles au traitement. Les feuilles anormales, prélevées sur des pieds traités, seront comparées avec les feuilles normales de pieds témoins (*fig.* 1, 5, 9 et 13).

La Pimprenelle (*fig.* 1 à 4). — On trouve, parmi les feuilles anormales apparues :

— des feuilles dont le nombre de folioles est réduit; leur limbe est souvent plus large que celui des folioles normales et peut présenter des décurrences sur un pétiole élargi et épaissi; parfois, à l'extrémité d'un même pétiolule, on voit comme deux limbes foliolaires étroitement accolés; la réalisation la plus achevée de cette anomalie est fournie par des feuilles dont le long pétiole porte un limbe unique, à nombreuses denticulations marginales (*fig.* 2);

— à l'opposé, des feuilles à très nombreuses folioles, anormalement réparties sur un large pétiole (*fig.* 3), qui, à sa base, s'enroule autour de l'axe sur plus d'un tour;

— enfin, des feuilles dont les folioles, altérées dans leur forme par une réduction surtout en largeur du limbe, ne présentent aucune modification dans leur mode de division, dans leur nombre, ni dans leur répartition sur le pétiole (*fig.* 4).



Fig. 1 à 4 : *Poterium sanguisorba* L. — Fig. 5 à 8 : *Apium graveolens* L. — Fig. 9 à 12 : *Daucus carota* L. — Fig. 13 à 16 : *Anthriscus cerefolium* L. — Fig. 1, 5, 9 et 13 : Feuilles normales de pieds témoins. — Les autres figures : feuilles anormales de pieds traités. Explications dans le texte.

Le Céleri (*fig.* 5 à 8). — Ici encore, on trouve :

— des feuilles à divisions foliolaires plus ou moins estompées. La figure 6 représente une feuille à limbe unique;

— des feuilles où la répartition des folioles est anormale (*fig.* 7);

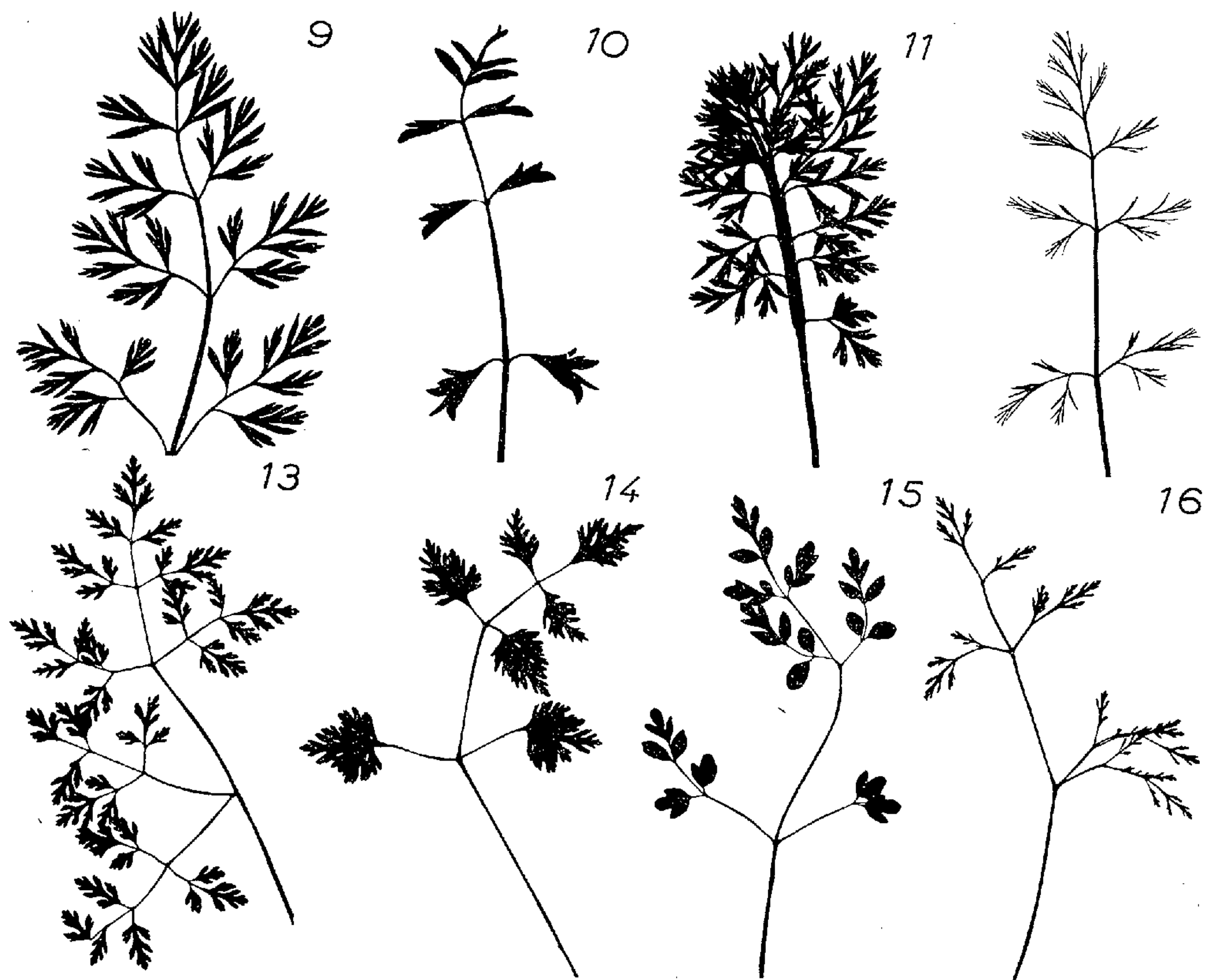
— des feuilles où, sans que le mode de division soit altéré, la largeur du limbe est nettement diminuée (*fig.* 8).

La Carotte (*fig.* 9 à 12). — Les réactions sont de même nature que

précédemment. Les figures 10, 11 et 12 donnent trois aspects de feuilles modifiées, choisis comme les plus caractéristiques de chaque type d'anomalie; on note que :

— la feuille de la figure 10 a un nombre normal de folioles; ici, c'est le système de division foliolaire qui est considérablement simplifié;

— le pétiole de la feuille de la figure 11 forme un tube, entre sa partie très élargie à nombreuses folioles et la tige;



— la feuille de la figure 12, avec son limbe réduit, peut évoquer l'aspect d'une feuille immergée de plante aquatique.

Le Cerfeuil (*fig.* 13 à 16). — Les anomalies observées se rattachent encore aux types décrits :

— la figure 14 représente une feuille dont le nombre de folioles est normal, mais où, comme chez la Carotte (*fig.* 10), les divisions foliolaires sont particulièrement condensées. Un aspect un peu différent de cette même anomalie est donné par la figure 15 : la réduction, ici, porte sur les indentations des folioles de deuxième ordre;

— la feuille de la figure 16 est du type à limbe rétréci.

Chez le Cerfeuil comme chez la Carotte, dont le système de division du limbe est très poussé, on n'a pas constaté, dans les conditions des expériences, la formation de feuille à limbe unique.

En résumé, appliqué à des plantes à feuillage composé, le 2.4-DPA a provoqué l'apparition de feuilles malformées, où l'on peut distinguer, quelle que soit l'espèce considérée, trois types différents d'anomalies. Des formes intermédiaires entre ces types ont également été observées. L'analyse détaillée et l'interprétation des diverses anomalies n'ont pas été abordées ici.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la kinétine et de la thiokinétine sur la division et l'élongation cellulaires dans les racines d'*Allium sativum *L.* Note (*) de M. **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

La kinétine et la thiokinétine présentent une activité identique vis-à-vis des racines d'*Allium sativum* L. Aucun effet stimulant n'a pu être obtenu; par contre, au-dessus de 10^{-10} M, on observe une forte inhibition de croissance qui résulte à la fois d'une diminution de l'activité mitotique et d'une inhibition de l'élongation cellulaire.

Dans une Note récente ([1]), j'ai indiqué que la kinétine, dérivé de l'adénine isolé par Miller, Skoog, von Saltza et Strong, exerce une action stimulante importante sur la croissance de la Lentille d'eau et que la thiokinétine présente une activité égale. Je rapporterai ici le résultat de recherches cytologiques sur l'activité de ces deux composés vis-à-vis des méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L.

Guttman ([2]), dans une étude de l'action de la kinétine sur les racines d'*Allium Cepa* L., a décrit un blocage de la croissance des racines lorsque la concentration est supérieure à 5.10^{-6} M. Au-dessous, on observe déjà, d'après cet auteur, un ralentissement de croissance avec une légère élévation de l'index mitotique; celle-ci, à la suite d'une discussion purement théorique, est interprétée comme traduisant à la fois un raccourcissement de l'interphase et un allongement de la durée de la mitose.

J'ai tout d'abord effectué une série d'expériences afin de rechercher si la kinétine et la thiokinétine peuvent exercer une influence stimulante sur la croissance des racines d'Ail. A cet effet, des bulbes possédant des racines de 10 à 20 mm ont été placés sur des solutions de ces composés dans le liquide de Knop au demi et l'allongement des racines a été mesuré chaque jour. Les résultats suivants, correspondant à l'allongement moyen en cinq jours (en millimètres), montrent qu'aucune influence significative de la kinétine n'a été enregistrée.

	Kinétine.			
Témoin.	10^{-10} M.	10^{-12} M.	10^{-14} M.	10^{-16} M.
189	194	206	202	185

Il faut signaler que les racines plongées dans les solutions de kinétine ont souvent tendance à se recourber, comme l'avait déjà observé Guttman. La série d'expériences effectuées avec la thiokinétine conduit au même résultat.

	Thiokinétine.			
Témoin.	10^{-10} M.	10^{-12} M.	10^{-14} M.	10^{-16} M.
188..................	176	192	167	155

D'autres expériences ont été faites en utilisant des racines isolées, mesurant 5 mm, placées dans du liquide de Knop dilué au demi, glucosé à 2 % et additionné de concentrations variables de kinétine ou de thiokinétine. En 24 h, l'allongement moyen de ces racines isolées est de l'ordre de 1 mm et aucune différence significative n'est observée entre les divers lots.

Au-dessus de 10^{-10} M, la kinétine et la thiokinétine exercent une influence inhibitrice sur la croissance des racines. C'est ainsi, par exemple, qu'avec la concentration de 10^{-8} M des bulbes mis en expérience dès le début de la germination présentent, après quatre jours, des racines dont la longueur est environ moitié moindre que celles du lot témoin (longueur moyenne : témoin, 20 mm; kinétine 10^{-8} M, 10 mm; thiokinétine 10^{-8} M, 8 mm) et l'inhibition de la croissance reste du même ordre de grandeur les jours suivants. Cependant, l'examen cytologique des méristèmes montre que les mitoses, toutes normales, sont à peine moins nombreuses que chez les témoins. Après 10 jours de traitement, par exemple, les résultats moyens suivants ont été obtenus dans les numérations (chaque nombre correspond à la moyenne entre deux méristèmes, pour lesquels les résultats trouvés sont d'ailleurs très voisins).

	Index mitotiqne (mitoses pour 1000 cellules).	Prophases.	Métaphases.	Anaphases.	Télophases.
Témoin...............	106	50,2	15,6	14,4	25,8
Kinétine..............	96,5	47,2	12,5	13	23,8
Thiokinétine..........	99,5	49,5	13,5	13,5	23

Il y a donc un contraste net entre l'action inhibitrice importante exercée sur la croissance de la racine et l'aspect cytologique qui révèle seulement une très légère diminution de l'index mitotique, sans modification des proportions des divers stades. Pour déterminer la raison de l'inhibition de la croissance, j'ai utilisé, dans les conditions suivantes, une technique préconisée par Gautheret [3]. Le cinquième jour de l'expérience, des repères à l'encre de Chine ont été marqués, à 2 mm de l'extrémité, sur 12 racines du lot témoin et 12 racines du lot traité par la kinétine à 10^{-8} M; d'autre part, 12 autres extrémités radiculaires provenant du lot témoin et mesu-

rant 2 mm ont été fixées immédiatement. Après 24 h, toutes les racines ont été sectionnées au niveau du repère, fixées, incluses, coupées longitudinalement et colorées (l'inclusion a été conduite selon Gautheret : déshydratation dans des solutions alcooliques de concentrations croissantes, par seuils de 10°, imprégnation par le salicylate de méthyle et inclusion en paraffine molle, fondant à 45° C; l'épaisseur des coupes était de 20 μ). La longueur moyenne des racines du témoin, à partir du repère, était de 6,4 mm (allongement : 4,4 mm) et celle des racines traitées par la kinétine, de 3,4 mm (allongement : 1,4 mm). Sur chaque coupe, on a compté le nombre des cellules le long d'une file parallèle à l'axe de la racine et située dans la zone interne du périblème (chaque résultat est la moyenne d'au moins cinq déterminations et on a calculé la valeur moyenne pour l'ensemble des racines d'un même lot). On obtient ainsi 82 cellules pour le témoin prélevé au début de l'expérience, 117 cellules pour le témoin prélevé 24 h plus tard (soit une augmentation de 35) et 92 cellules pour les racines traitées par la kinétine (soit une augmentation de 10 seulement). D'autre part, la longueur des cellules du périblème voisines du niveau de la section a été mesurée dans tous les cas et les moyennes ont été déterminées. Chez le témoin du début de l'expérience, la longueur moyenne des cellules est de 30 μ; chez le témoin prélevé 24 h plus tard, les cellules correspondantes mesurent en moyenne 140 μ (soit une élongation de 110 μ); chez les racines traitées par la kinétine, cette longueur n'est que de 110 μ (soit une élongation de 80 μ seulement).

Cette expérience permet de conclure que l'action inhibitrice constatée sur la croissance résulte à la fois d'une diminution de l'activité mitotique et d'une inhibition de l'élongation cellulaire. La diminution de l'activité mitotique ne s'accompagnant que d'une diminution très faible de l'index mitotique, la durée de la mitose doit être légèrement allongée.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) G. Deysson, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 841.

(2) R. Guttman, *Chromosoma*, 8, 1956, p. 341.

(3) R. J. Gautheret, *Thèse Doct. Sciences*, Paris, 1935.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications cytologiques provoquées par le « Myleran » dans des fibroblastes et myoblastes cultivés* in vitro. Note de MM. **Jacques Frederic**, **Maurice Chèvremont** et **Edgard Baeckeland**, présentée par M. Robert Courrier.

La cellule intercinétique ne paraît pas présenter de lésions avant la première division. Le « Myleran » n'agirait que si les chromosomes sont dans un état déterminé; leur altération (cassures, encoches, pertes de substances, etc.) entraîne alors certaines modifications visibles dans la cellule intercinétique (noyaux géants, noyaux accessoires, grains d'ADN intracytoplasmiques, etc.).

Poursuivant une série de recherches entreprises par l'un de nous (M. Chèvremont) sur le déterminisme de la mitose et le mécanisme d'action de substances antimitotiques, nous avons étudié les effets d'une substance du groupe des agents alkylants, le 1.4-diméthylsulfonoxybutane ou « Myleran » [(1) à (5), etc.]. Des fibroblastes et myoblastes d'embryons de poulet ont été cultivés *in vitro*, selon nos techniques habituelles, pendant quelques heures à 12 jours en présence de « Myleran » (concentrations finales de M/1000 à M/20 000). En général, la substance a été ajoutée dès l'explantation. Nous avons étudié, à très fort grossissement et le plus souvent sur microphotographies agrandies, des cellules examinées vivantes en contraste de phase, fixées et traitées par la réaction de Feulgen ou par celle de Gomori ou encore colorées par l'hématoxyline ferrique. Dans l'ensemble, nos observations peuvent, jusqu'ici, se résumer comme suit.

D'une manière générale, la croissance des cultures ne paraît pas très affectée pendant les premiers jours, mais, progressivement, elle diminue et finit par être très faible. Les altérations morphologiques dues au « Myleran » s'observent à la fois dans les mitoses, plus particulièrement au niveau des chromosomes, et dans les cellules intercinétiques.

A. *Mitose.* — Les altérations chromosomiques semblent bien ne se manifester qu'à partir de la prométaphase, lorsque les chromosomes ont leur forme et leur volume caractéristiques. La prophase proprement dite (tout au moins la première qui a lieu, pour une cellule donnée, depuis l'addition de la substance) paraît se dérouler de manière normale et les filaments chromosomiques y ont l'aspect habituel. Tout se passe comme si les altérations ne pouvaient se produire que lorsque les chromosomes sont déjà constitués et à un état déterminé (celui qu'ils ont au moment de la prométaphase et de la métaphase). Ces altérations, de différents types, sont nettes pour les doses de M/1000 et M/5 000; elles affectent plusieurs chromosomes dans une même cellule. Des cassures de chromosomes sont fréquentes; elles sont semblables à celles déjà obtenues avec d'autres substances [(6) à (7), etc.]. Nous avons précisé qu'avec le « Myleran », ces cassures peuvent affecter aussi bien un chromosome non encore dédoublé de manière visible que les deux chromatides à la fois d'un même chromosome déjà dédoublé (*a*, *fig.* 1); elles peuvent aussi n'affecter qu'une seule de ces deux chromatides, soit en son extrémité (*b*, *fig.* 1), soit sur une partie seulement de sa longueur (*c*, *fig.* 1). Très souvent, il y a perte de substance portant sur une partie seulement de l'épaisseur de la chromatide et se présentant sous la forme d'un départ, hors de celle-ci, de sortes de grains. Ces derniers, positifs à la réaction de Feulgen et à celle de Gomori, sont de tailles diverses mais très souvent à la limite de la visibilité. Le chromosome ainsi altéré apparaît alors comme « encoché » (*d*, *fig.* 1) en un ou plusieurs endroits d'une seule ou de ses deux chromatides, symé-

triquement ou non. Ces grains se retrouvent fréquemment hors de la zone fusoriale ou même assez loin dans le cytoplasme. Signalons encore que les deux chromatides d'un chromosome déjà dédoublé ont une tendance nette à se séparer prématurément; enfin, on observe la présence de « ponts » (*e*, *fig.* 1) entre chromosomes entiers ou fragmentés, formant ainsi des groupes complexes. Dans les mitoses de cultures ayant subi plusieurs repiquages en présence de « Myleran », les chromosomes prennent souvent

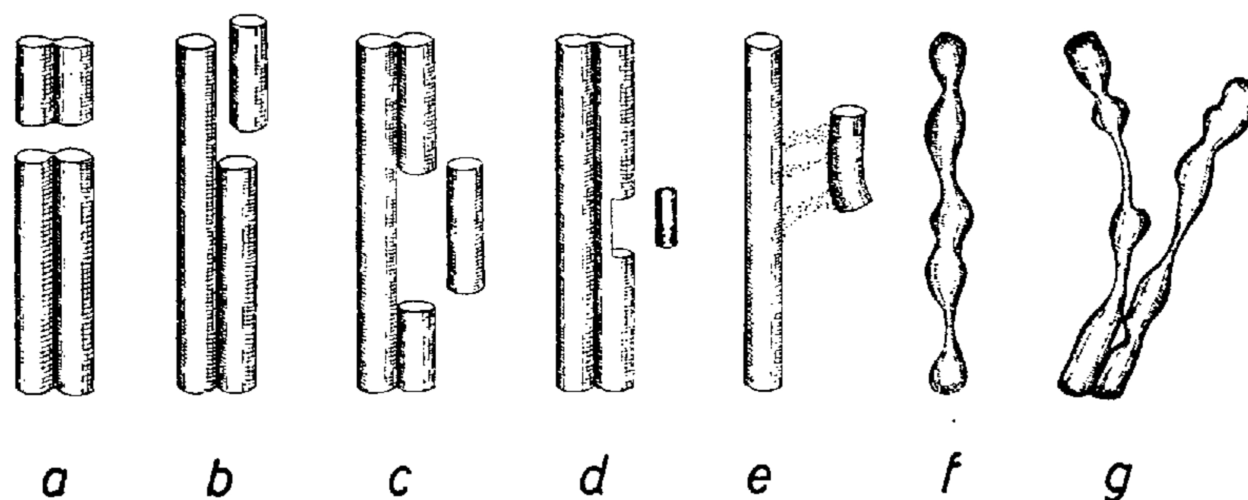


Fig. 1. — Dessins schématiques inspirés de microphotographies agrandies, représentant quelques types d'altérations chromosomiques dues au « Myleran » (explications dans le texte).

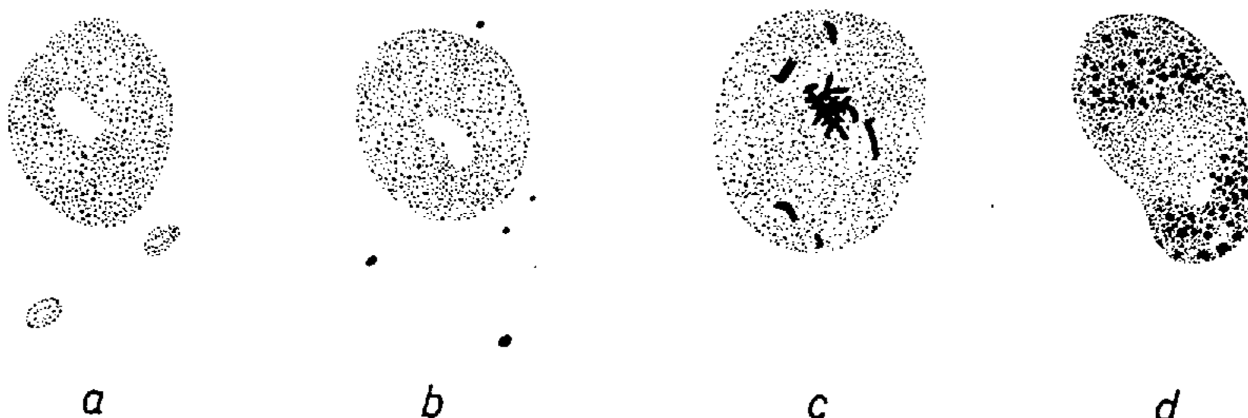


Fig. 2. — Dessins schématiques inspirés d'images fournies par la réaction de Feulgen dans des cellules traitées vivantes par du « Myleran ». Sont représentés ici quatre noyaux ainsi que des localisations anormales d'ADN sous forme de deux micronucléi (en *a*) ou de grains intracytoplasmiques (en *b*); les limites cellulaires ne sont pas indiquées.

une forme irrégulière (*f*, *fig.* 1), dissemblable pour les deux chromatides (*g*, *fig.* 1). En outre, le nombre des éléments chromosomiques est parfois augmenté, vraisemblablement à cause des fragmentations qui se sont produites. Les petits grains décrits plus haut et qui ne sont pas fixés au fuseau, parfois aussi un chromosome altéré, ou un fragment, ne participent pas à l'anaphase et semblent bien rester là où ils sont dans le cytoplasme. Ainsi donc, une répartition inégale de matériel chromatique se produit vraisemblablement du point de vue *quantitatif* et du point de vue *qualitatif* puisque les deux chromatides d'un même chromosome pouvaient avoir été altérées inégalement avant l'anaphase.

B. *Cellules intercinétiques.* — Alors que les altérations chromosomiques

se manifestent dès les premières mitoses après l'explantation, les anomalies visibles dans les cellules intercinétiques ne se manifestent qu'assez tardivement; en outre, leur *fréquence* et leur *intensité* augmentent avec le temps, notamment au cours des repiquages successifs. Ces anomalies morphologiquement décelables sont notamment les suivantes :

1° Noyau particulièrement volumineux. Inexistantes ou très peu nombreuses au début, ces cellules deviennent fréquentes après quelques repiquages. Cytoplasme augmenté de volume; chondriome particulièrement abondant et d'aspect normal.

2° Un ou plusieurs petits noyaux accessoires, à côté d'un noyau d'apparence normale (*a, fig.* 2). Se forment vraisemblablement à partir d'un chromosome ou d'un fragment chromosomique, séparé des autres au cours de la télophase.

3° Dans un certain nombre de cellules, granulations particulières de taille variable (*b, fig.* 2) mais souvent petites, à la limite de la visibilité. Positives à la réaction de Feulgen et à celle de Gomori, elles proviennent vraisemblablement de l'atteinte de chromosomes.

4° Moins souvent, éléments inhabituels en forme de bâtonnets ou de grains, à l'intérieur même de certains noyaux intercinétiques (*c* et *d, fig.* 2). Ils sont positifs à la réaction de Feulgen et à celle de Gomori; parfois, ils ressemblent fortement à des chromosomes ou à des fragments chromosomiques, simples ou même dédoublés (*c*).

Ces altérations des cellules intercinétiques paraissent bien être la conséquence d'accidents chromosomiques ayant eu lieu au cours de la ou des mitoses précédentes.

(1) A. HADDOW et G. M. TIMMIS, *Lancet*, 264, 1953, p. 207.
(2) A. HADDOW et G. M. TIMMIS, *Acta Unio Internat. Contra Cancrum*, 7, 1951, p. 469-471.
(3) W. C. J. ROSS, *Advanc. Cancer Res.*, 1, 1953, p. 397-450.
(4) A. G. GALTON, *Lancet*, 264, 1953, p. 208-212.
(5) A. G. GALTON, *Advanc. Cancer Res.*, 4, 1956, p. 73-112.
(6) A. F. W. HUGHES et H. B. FELL, *Quart. J. microsc. Sc.*, 90, 1949, p. 37-55.
(7) J. J. BIESELE, *Mitotic poisons and the Cancer problem*, Elsev. Publish. Cy, 1958, p. 87.
(8) P. SENTEIN, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 581-632.

(*Institut d'Histologie, Université de Liège.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effet du malonate et du dinitrophénol sur la respiration de coupes d'encéphale de Rat adulte, de Rat en croissance et de Hamster adulte.* Note de M. **CHARLES KAYSER**, présentée par M. Léon Binet.

L'hibernant réveillé présente certains caractères communs avec les mammifères nouveau-nés et au cours des premiers jours de leur vie

extra-utérine : ils ont une thermorégulation chimique bien développée et une thermorégulation physique insuffisante (Kayser, 1939; Ginglinger et Kayser, 1929) [1]; ils supportent une anoxie considérable (Hiestand et coll., 1950; Edwards, 1924) [2], ils résistent à des hypothermies expérimentales beaucoup plus profondes que les mammifères adultes (Adolph et Lawrow, 1951; Adolph, 1948) [3].

Chesler et Himwich (1944) [4] voient que la glycolyse prend une part plus importante dans les manifestations énergétiques de l'encéphale du raton en bas âge que chez l'adulte. Ils pensent voir dans cette manifestation la cause de la résistance très grande des ratons à l'anoxie.

Nous avons repris ces recherches en nous inspirant de celles de Tyler (1942) [5] qui utilise le malonate (0,01 M) comme inhibiteur des oxydations et de celles de Locker (1958) [6] qui utilise le dinitrocrésol dans ses recherches concernant l'effet de la température sur l'intensité de la respiration de coupes de tissus d'homéothermes et de poikilothermes.

Nous avons étudié la respiration de coupes d'encéphale (cortex) à l'aide de la méthode de Warburg; le liquide de suspension est le liquide Krebs II avec glucose. Cinq fioles servent de témoins, cinq sont utilisées pour étudier l'effet du malonate (0,01 M), cinq enfin servent à étudier la respiration quand on a ajouté au liquide de Krebs du dinitrophénol (10^{-6} M).

Les résultats obtenus sur le Rat en croissance sont des plus nets.

TABLEAU I.

Effet du malonate et du dinitrophénol sur l'intensité réciproque de coupes d'encéphale de ratons en croissance.

	Consommation d'oxygène			
Age.	des témoins ($\mu l\ O_2/mg/h$) (tissu frais).	en présence de malonate.	des témoins.	en présence de dinitrophénol ($\mu l\ O_2/mg/h$) (tissu frais).
1-5 jours	0,623 (5)	0,644	0,738 (4)	1,185
6-10 »	0,992 (4)	0,823	0,946 (5)	1,407
12-16 »	1,460 (6)	0,918	1,341 (5)	1,951
17-32 »	1,723 (12)	1,082	1,692 (13)	2,638
Adulte (1 an)	1,414 (9)	0,859	1,432 (6)	2,424

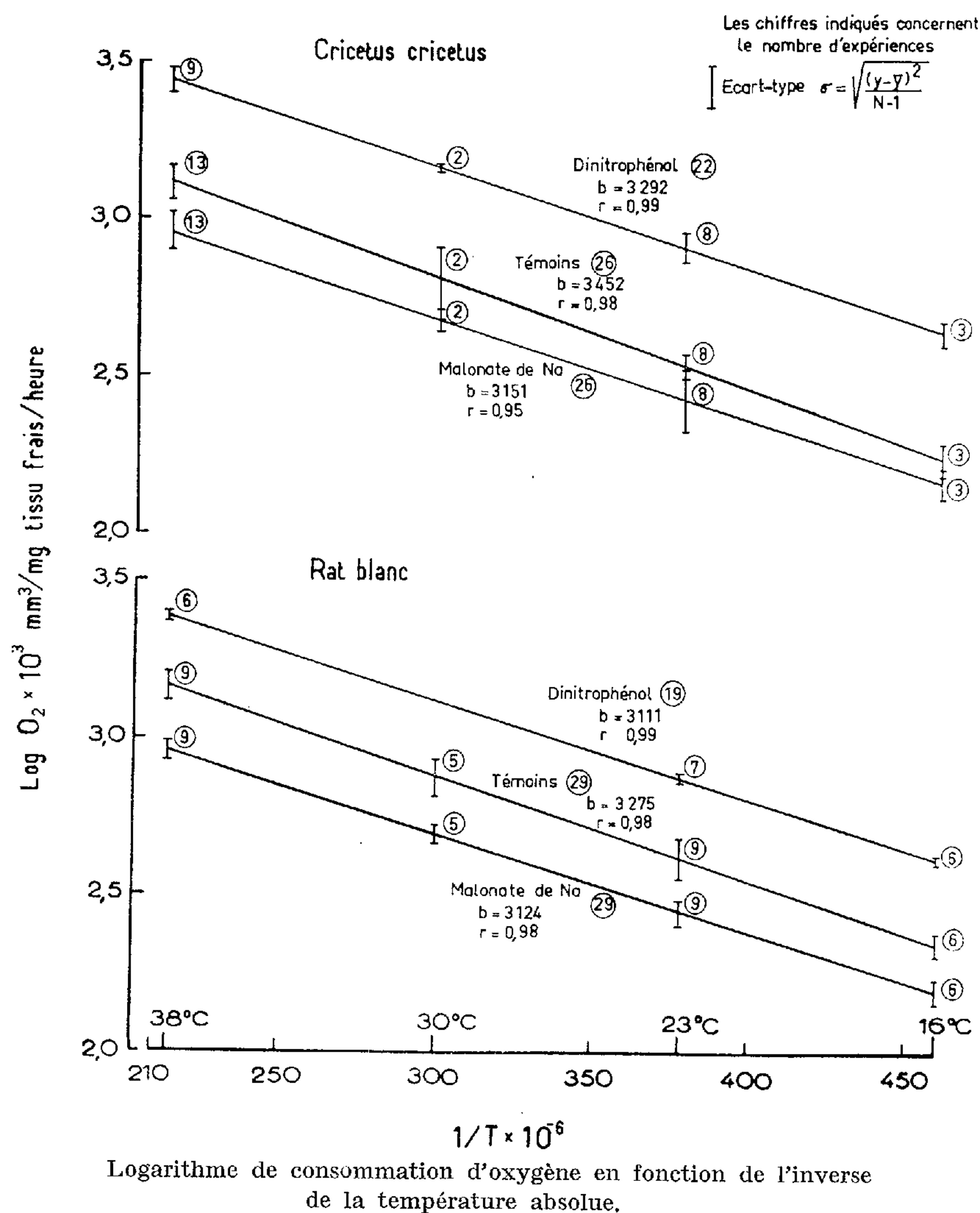
Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre des expériences.

Ces chiffres montrent que le malonate déprime beaucoup moins la respiration des coupes d'encéphale jusqu'au 10e jour que plus tard, tandis que l'effet du dinitrophénol est le même chez le jeune et l'adulte.

Chez le Hamster nous avons opéré à des températures différentes de 38 à 16° C (*fig.* 1). Il apparaît que le malonate déprime moins la respiration des coupes d'encéphale de Hamster que celle des coupes d'encéphale de

Rat et que le dinitrophénol augmente plus la respiration chez le Hamster que chez le Rat.

L'inclinaison des droites ne diffère pas statistiquement; mais la distance est statistiquement différente chez le Hamster par rapport au Rat ($t = 5{,}03$ pour le malonate et $t = 11{,}1$ pour le cas du dinitrophénol).



Logarithme de consommation d'oxygène en fonction de l'inverse de la température absolue.

L'encéphale de Hamster adulte se comporte comme celui du raton nouveau-né vis-à-vis du malonate. L'effet du dinitrophénol distingue nettement la respiration de l'encéphale de Hamster de celle de Rat (augmentation de 120 % chez l'hibernant à 28° C et 7 % seulement chez le Rat). Mais la réaction du raton vis-à-vis du dinitrophénol est la même que celle du Rat adulte.

Conclusion. — Le raton et l'hibernant qui tous les deux résistent mieux à l'hypoxie que le Rat adulte présentent en commun une importance relative plus grande des processus glycolytiques dans les manifestations énergétiques de la substance cérébrale.

L'augmentation des oxydations des coupes d'encéphale par le dinitrophénol est la même chez le raton en croissance et chez le Rat adulte, elle est plus forte chez le Hamster que chez le Rat.

(1) CH. KAYSER, *C. R. Soc. Biol.*, 131, 1939, p. 525-527; A. GINGLINGER et CH. KAYSER, *Ann. Physiol.*, 5, 1929, p. 710-758.

(2) W. A. HIESTAND, W. T. ROCKHOLD, F. W. STEMLER, D. E. STULKEN et J. E. WIEBERS, *Physiol. Zoöl.*, 23, 1950, p. 264-268; W. F. EDWARDS, *De l'influence des agents physiques sur la vie*, Crochard, Paris, 1824.

(3) E. F. ADOLPH, *Amer. J. Physiol.*, 155, 1948, p. 366-377; E. F. ADOLPH et J. W. LAWROW, *Amer. J. Physiol.*, 166, 1951, p. 62-74.

(4) A. CHESLER et H. E. HIMWICH, *Amer. J. Physiol.*, 141, 1944, p. 513-517.

(5) D. B. TYLER, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 49, 1942, p. 537-539.

(6) A. LOCKER, *Experientia*, 14, 1958, p. 226.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Formation de triiodothyronine et concentration de monoiodotyrosine dans le tissu thyroïdien en état d'hyperfonctionnement.* Note (*) de Mlle **RÉGINE CUKIER** et Mme **EUPHROSYNE TRIANTAPHYLLIDIS**, présentée par M. Robert Courrier.

Après ablation des deux lobes thyroïdiens, chez le Rat, l'isthme résiduel s'hypertrophie et présente tous les signes connus d'une intense stimulation hypophysaire. Dans les expériences présentes on met en évidence deux nouveaux effets de la stimulation hypophysaire : diminution du pourcentage de la monoiodotyrosine et augmentation de celui de la triiodothyronine.

L'hypothèse de la formation de la triiodothyronine (T_3) par condensation oxydative d'une molécule de monotodotyrosine (MIT) et une de DIT (2) suppose une réactivité de la MIT inférieure à celle de la DIT; dans la thyroïde normale on trouve 3 mol de T_4 pour 1 mol de 353'T_3 lorsque le rapport MIT/DIT est égal à 1, alors que dans le cas d'une réactivité identique des deux précurseurs on aurait eu 1 mol de T_4 pour 1 mol de $T_3$353', 1 mol de $T_3$33'5' et 1 mol de diiodothyronine (T_2)33'.

La réactivité de la MIT ne semble pas être modifiée par les variations du contenu en iode du régime : le rapport T_3/T_4 varie proportionnellement au rapport MIT/DIT (3).

Nous avons recherché des conditions expérimentales dans lesquelles seul l'état fonctionnel de la thyroïde varie entre des groupes d'animaux

soumis à un régime identique; ces conditions sont réalisées dans le cas du moignon thyroïdien resté après thyroïdectomie subtotale ([4]).

L'hyperstimulation hypophysaire est évidente : la fixation d'iode marqué par milligramme de tissu et la vitesse de sécrétion sont 2-3 fois plus élevées pour les isthmes hypertrophiés que pour les témoins, la concentration en iode stable est 2 à 3 fois plus faible.

Dans une deuxième étape, l'injection de thyréostimuline (TSH) exogène est venue confirmer les résultats, en les amplifiant.

Résultats expérimentaux. — *MIT/DIT*. — Le rapport MIT/DIT varie entre les témoins soumis aux deux régimes, étant plus élevé dans le cas du régime pauvre en iode. Pour le cas des isthmes, malgré la diminution de la teneur en iode du tissu thyroïdien, le *rapport MIT/DIT est*

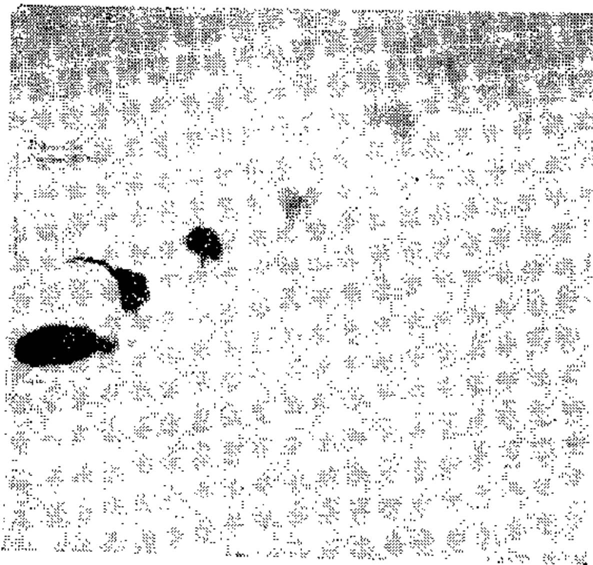


Fig. 1.

abaissé. Les différences sont très significatives statistiquement au meilleur seuil de $P < 0{,}01$. La différence est encore plus importante si l'on compare les isthmes des animaux thyroïdectomisés avec ceux des témoins. Après injection de TSH exogène, le rapport MIT/DIT baisse de moitié dans le cas du régime moyen.

T_3/T_4. — Le rapport T_3/T_4 varie entre les témoins, parallèlement au rapport MIT/DIT. Il varie entre les témoins et les isthmes hypertrophiés, et les différences sont, très significatives statistiquement ($P < 0{,}01$). Après injection de TSH, le rapport T_3/T_4 se rapproche de 1.

T_3/T_4/MIT/DIT. — Si l'on réduit les différences provenant du rapport MIT/DIT, le rapport T_3/T_4 ne présente plus de différence entre les animaux soumis aux régimes différents : 0,31 et 0,27 pour les témoins; 0,72 et 0,6 pour les isthmes. Après injection de TSH ce rapport augmente considérablement, s'approche de 2, dans le cas du régime moyen.

La chromatographie en deux dimensions ne semble pas indiquer la présence d'iodothyronines autres que T_3 et T_4 en pourcentage appréciable. Les deux taches visibles sous la T_4 sur la figure 1 dont l'une corres-

Exp.	Temps après lobectomie (semaines).	Temps après injection d'iode radioactif (h).	RLT. A.	RLT. B.	RLT. A/B.	RIT. A.	RIT. B.	RIT. A/B.	PLT. A.	PLT. B.	PLT. A/B.	PIT. A.	PIT. B.	PIT. A/B.	RI. A.	RI. B.	RI. A/B.	PI. A.	PI. B.	PI. A/B.
I......	1	24	0,7	0,24	0,34	0,88	0,25	0,28	0,84	0,17	0,2	1,0	0,2	0,2	0,55	0,39	0,7	0,67	0,3	0,38
II.....	2	24	0,74	0,22	0,32	0,8	0,2	0,25	1,0	0,24	0,24	1,4	0,24	0,17	0,47	0,35	0,75	0,88	0,42	0,48
III.....	3-4	24	0,66	0,2	0,3	0,9	0,24	0,27	1,23	0,23	0,2	1,32	–	–	0,6	0,45	0,75	0,95	0,55	0,59
IV.....	5-6	24	0,59	0,23	0,4	0,8	–	–	1,1	0,32	0,3	1,47	–	–	0,5	0,45	0,9	0,81	0,53	0,65
V......	7	24	0,74	0,25	0,34	0,76	0,23	0,3	0,86	0,25	0,27	1,3	–	–	–	–	–	0,57	0,45	0,8
VI A...	12	8	0,78	0,25	0,32	0,85	0,29	0,34	0,93	0,3	0,32	1,0	0,35	0,35	0,59	0,33	0,56	0,83	0,55	0,66
VI B...	12	24	0,56	0,22	0,39	0,72	0,2	0,28	0,78	0,24	0,3	0,98	0,3	0,3	0,45	0,24	0,54	0,63	0,31	0,5
VI C....	12	72	0,46	0,19	0,41	0,54	0,19	0,35	0,6	0,21	0,35	0,71	0,24	0,34	0,38	0,31	0,82	0,48	0,31	0,64
Moyennes..........			0,71	0,22	0,31	0,78	0,23	0,3	0,92	0,24	0,27	1,15	0,27	0,23	0,5	0,36	0,72	0,73	0,44	0,6
Différences avec LT (%).....			–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	−30	+63	+130	−20	+83	+126

R, régime contenant 300 μg d'iode par kilogramme; P, Régime contenant 30 μg d'iode par kilogramme; LT, lobes des animaux témoins; IT, isthmes des animaux témoins; I, isthme des animaux après lobectomie; A, MIT/DIT; B, T_3/T_4.

pond à l'iodure produit par la déshalogénation en cours de chromatographie, ne représentent pas plus de 20 % de la tache initiale.

DISCUSSION. — Dans le tissu thyroïdien en état d'hyperstimulation hypophysaire (isthme), le rapport MIT/DIT est diminué malgré la diminution de la concentration en iode; ce fait indique une diminution du rapport tyrosine/iode et résulterait de l'hypersécrétion de tyrosine sous forme de ses produits de condensation : les iodothyronines. L'hyperfixation qui, dans le cas de l'iode, compense en partie la sécrétion exagérée, ne se manifesterait pas avec la même efficacité en ce qui concerne la tyrosine.

Pour expliquer l'augmentation du rapport T_3/T_4 on pourrait admettre, lors d'une intense stimulation hypophysaire, la déshalogénation élective en 5' de la T_4 (1), pourtant peu probable à l'état physiologique moyen; ou bien dans le cadre de l'hypothèse de la formation de T_3 par condensation oxydative de MIT + DIT, une augmentation considérable de la réactivité de la MIT.

Enfin, la similitude des résultats obtenus sur les thyroïdes (ou bien les isthmes) des animaux soumis à deux régimes dont la teneur en iode diffère d'un facteur 10, plaide en faveur de l'hypothèse selon laquelle la stimulation hypophysaire modérée résulte d'abord en une homogénéisation du fonctionnement thyroïdien (5); les caractéristiques physicochimiques de l'ensemble du tissu thyroïdien n'étant modifiées qu'à un degré supérieur de stimulation (différences entre isthmes et témoins).

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) H. A. LARDY et G. F. MALEY, *Rec. Progr. in Horm. Res.*, 10, 1954, p. 129.

(2) J. ROCHE, R. MICHEL et Y. TATA, *B. B. A.*, 11, 1953, p. 220.

(3) LELOUP et F. LACHIVER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 509.

(4) R. CUKIER, E. TRIANTAPHYLLIDIS et M. TUBIANA, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2174.

(5) E. TRIANTAPHYLLIDIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 12, 1958, p. 245.

(Laboratoire de Physique des Rayons X, 12, rue Lord-Byron, Paris, 8e et Laboratoire des Isotopes de l'Institut G. Roussy.)

ENDOCRINOLOGIE. — *L'action de l'œstradiol et de la progestérone sur la gonade des Pulmonés.* Note de Mlle **RÉGINE AUBRY**, présentée par M. Robert Courrier.

Aux effets produits par l'hormone mâle (propionate de testostérone) sur l'appareil hermaphrodite des Pulmonés (1), il convient de comparer ceux que donnent sur les mêmes espèces (*Limnæa stagnalis*, *Helix pomatia* et *H. aspersa*), d'une part les hormones femelles : le benzoate d'œstradiol, à effet immédiat, et l'hexahydrobenzoate d'œstradiol, à effet retard, et d'autre part, la progestérone, en solution huileuse. Les expériences ont

été conduites de la même façon que pour l'hormone mâle. Les résultats sont identiques pour les trois espèces étudiées.

C'est avec l'hexahydrobenzoate d'œstradiol, employé en injections à des doses de 0,15 à 0,5 mg, sur une centaine d'animaux — témoins non compris — que nous avons obtenu les résultats les plus significatifs.

Dans la glande hermaphrodite, l'épithélium germinatif est d'un aspect normal. Les gamètes mâles sont présents à tous leurs stades d'évolution et ne montrent pratiquement pas de divisions; les spermatogonies sont très peu nombreuses, leur nombre augmente pourtant dans le cas des animaux fixés 8 à 10 jours après la dernière injection. Les spermatocytes, plus nombreux que les spermatogonies, se trouvent soit à l'état de repos, soit au stade leptotène. Les spermatides et spermatozoïdes sont quantitativement très en dessous de la normale. L'action des doses les plus fortes paraît entraîner de nombreux cas d'atrésie, surtout visibles dans les spermatides.

Dans le canal hermaphrodite, la lumière est, selon les cas, plus ou moins remplie de spermatozoïdes; la paroi dénote une activité certaine, toutefois moins intense que sous l'influence de l'hormone mâle. Ce qui frappe le plus dans l'action de l'œstradiol, ce sont les ovocytes de la glande hermaphrodite; alors que chez les témoins les divisions des ovocytes à l'intérieur de la gonade sont tout à fait exceptionnelles, elles sont au contraire fréquentes chez tous les sujets en expérience, et il y a même des essais de segmentation plus ou moins avancés, tous voués d'ailleurs à une dégénérescence progressive.

La progestérone a été administrée à des doses variant de 0,25 à 2 mg par injection, et l'expérience a été pratiquée sur une centaine d'animaux, non compris les témoins. Les effets produits sont déjà très marqués avec les doses les plus faibles : la richesse des acini en éléments germinaux et nourriciers est beaucoup plus grande que chez les témoins. Ce qui est surtout frappant, c'est l'énorme quantité de cellules femelles en division, quel que soit le temps écoulé depuis l'injection; mais les stades avancés de segmentation sont ici tout à fait exceptionnels. Les éléments mâles de tout ordre sont très nombreux. Dans les spermatocytes les divisions méiotiques sont aussi fréquentes qu'après l'action de l'hormone mâle, et cela quel que soit le délai entre la dernière injection et l'examen de l'animal. Au contraire, pour les autres stades de la spermatogénèse, l'effet de la progestérone ne se manifeste dans l'accroissement du nombre des éléments que 8 à 10 jours après la dernière injection. Pour ce qui est du canal hermaphrodite, sa lumière ne contient pratiquement que des spermatozoïdes. La paroi, même aux doses faibles, dénote une activité intense, mais seulement à partir du 5e jour après la fin des injections.

Par conséquent, les diverses hormones sexuelles, d'effet identique chez

les trois espèces étudiées, ont chacune des effets caractéristiques sur la gamétogénèse. Tandis que la testostérone a une action stimulante sur la spermatogénèse et plus ou moins inhibitrice sur l'ovogénèse, l'œstradiol stimule la lignée femelle tout en freinant le développement de la lignée mâle; quant à la progestérone, elle agit en stimulant à la fois les deux lignées et en provoquant la prolifération pariétale du canal hermaphrodite, sans produire cependant l'atrésie d'aucun gamète. En outre, quand dans la glande hermaphrodite il y a des phénomènes d'atrésie, la paroi du canal hermaphrodite est le siège d'une réaction compensatrice : elle montre les signes d'une multitude de petits noyaux d'aspect jeune, souvent rassemblés en îlots, et parmi lesquels s'observent de très nombreuses divisions.

(1) R. Aubry, *Comptes rendus*, 248, 1956, p. 1036.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de l'insuffisance thyroïdienne sur l'excrétion rénale de l'eau, du sodium et du potassium chez le Rat.* Note (*) de MM. **Frédéric Stephan**, **Henri Jahn** et **Bernard Metz**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat l'insuffisance thyroïdienne entraîne une augmentation de l'élimination urinaire de l'eau, du sodium et du potassium. Ce trouble peut être compensé par la thyroxine. Il est indépendant de l'activité du cortex surrénal. Les effets de l'hyper- et de l'hypocorticisme surrénalien sur l'excrétion d'eau, de sodium et de potassium sont modifiés par l'insuffisance thyroïdienne.

Au cours de recherches sur la régulation de l'équilibre hydrominéral de l'organisme nous avons étudié l'action de l'insuffisance thyroïdienne sur le métabolisme de l'eau, du sodium et du potassium chez le Rat. Nous avons utilisé des femelles pesant environ 200 g. Les unes ont été thyroïdectomisées, les autres traitées par le propylthiouracile (10 mg pour 100 g de nourriture standard). Les échanges hydrominéraux des rats hypothyroïdiens et des témoins ont été étudiés selon la méthode de Demig et Luetscher (1). Elle consiste essentiellement à recueillir très soigneusement la totalité des urines émises en 5 h par le rat après une injection intrapéritonéale de 5 ml d'eau distillée. L'animal est placé seul, dans une cage à métabolisme, sans nourriture ni boisson, pendant les collectes d'urines; il a libre accès à une alimentation standard en dehors des périodes expérimentales. Nous mesurons avec précision le volume urinaire (c'est-à-dire la fraction de la charge hydrique éliminée en 5 h) et les débits de sodium et de potassium (μéquiv. en 5 h ramenés à 100 g de poids corporel). Les moyennes des valeurs trouvées au cours des expériences essentielles figurent ci-après.

Les différences observées entre les excrétions hydrominérales des rats

euthyroïdiens et celles des rats hypothyroïdiens sont statistiquement très significatives. L'insuffisance thyroïdienne accroît donc chez le Rat l'excrétion urinaire d'eau, de sodium et de potassium. Ce phénomène est tout aussi marqué après thyroïdectomie qu'après traitement antithyroïdien. La thyroxine (20 μg par rat, par jour, pendant 14 jours) ramène l'excrétion d'eau, de sodium et de potassium pratiquement à la normale. Le trouble de l'excrétion urinaire lié à l'insuffisance thyroïdienne est indépendant de l'activité du cortex surrénal, car il persiste après surrénalectomie, comme le démontre la comparaison entre les éliminations urinaires de rats euthyroïdiens surrénalectomisés et de rats thyroïdectomisés et surrénalectomisés traités chacun avec 5 μg d'acétate de désoxycorticostérone (DOCA) par jour. Les variations d'activité du cortex surrénal étant ainsi exclues, nous constatons à nouveau que le rat hypothyroïdien élimine plus d'eau et de sodium et, à un moindre degré, plus de potassium que le rat euthyroïdien.

Conditions expérimentales.	Nombre de rats.	Nombre d'expériences.	Na urinaire	K urinaire	Fraction d'eau excrétée en 5 h (%).
			(μ équiv/5 h/100 g) après injection intrapéritonéale de 5 ml d'eau distillée.		
Groupe J à l'état normal........	10	30	9,77	24,84	64,4
Groupe J propylthiouracile : pendant 70 j..............	10	30	22,46	50,76	84,6
» 114 j..............	8	24	49,72	59,89	97,7
» 114 j. + thyroxine (20 μg/rat/jour pendant 14 jours)................	8	24	15,52	28,48	62,7
Groupe F surrénalectomisé depuis 4 jours — DOCA 5 μg/rat/j.	10	30	38,07	49,87	25,4
Groupe E thyroïdectomisé depuis 170 j. et surrénalectomisé depuis 4 jours — DOCA 5 μg/rat/j.	10	30	84,32	61,53	105,4
Groupe D à l'état normal.........	10	30	10,31	19,14	70,1
» » + ACTH.	10	30	18,39	36,04	83,4
Groupe D à 76 j. après thyroïdectomie + ACTH............	10	30	35,60	40,04	97,4
Groupe D à 82 j. après thyroïdectomie......................	10	30	63,78	46,63	111,9
Groupe D à 152 j. après thyroïdectomie......................	10	30	42,13	66,95	111,2
Groupe D à 159 j. après thyroïdectomie + ACTH............	10	30	126,50	69,90	124,5

Il découle aussi de ces dernières expériences que les effets de l'hypocor-

ticisme surrénalien sont modifiés par l'hypothyroïdisme. De même, nous avons pu constater que l'action de l'hypercorticisme après injection d'hormone corticotrope (ACTH) est, elle aussi, influencée par l'insuffisance thyroïdienne. L'ACTH (2 × 4 unités par rat et par jour pendant trois jours) provoque chez le Rat normal une augmentation de l'élimination urinaire d'eau, de sodium et de potassium. Chez les rats étudiés au 82e et au 159e jour après la thyroïdectomie, l'effet natriurique de l'ACTH est fortement potentialisé par l'insuffisance thyroïdienne alors que celle-ci n'influence pas l'effet diurétique et inhibe l'effet kaliurique de l'ACTH. Nous retrouvons ces mêmes faits chez le Rat traité par le propylthiouracile pendant 152 jours.

(1) Q. B. Demig et J. A. Luetscher, *Proc. Soc. exper. Biol. a. Med.*, 73, 1950, p. 171-175.

(Travail de la Chaire de Pathologie générale et expérimentale et du Laboratoire de la Clinique Médicale B de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

NUTRITION. — *Répercussions nutritionnelles et pathologiques de l'usage alimentaire d'huile de poisson désodorisée par chauffage. Description d'une myocardite infiltrante.* Note (*) de Mme **Jeanine Raulin**, M. **Claude Richir**, Mlle **Lucia Escribano** et M. **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La désodorisation par chauffage de l'huile de hareng diminue l'efficacité pour la croissance, abaisse l'utilisation digestive, modifie l'excrétion des graisses neutres et le taux des lipides corporels et provoque dans 60 % des cas observés une myocardite infiltrante sans lésions vasculaires.

L'usage alimentaire d'huiles de poisson désodorisées pose un problème dont les conséquences sont encore mal précisées. La désodorisation en atmosphère inerte évite la formation de peroxydes, mais conduit, comme le chauffage à l'air, à l'apparition de monomères cycliques, de dimères et de polymères dont on ignore la nature exacte. La valeur nutritive des huiles « polymérisées » a déjà fait l'objet de recherches qui sont unanimes à signaler leur faible digestibilité (2), (3). et leur médiocre efficacité pour la croissance du Rat blanc (4), (5), Certains auteurs leur attribuent même une action toxique à caractère léthal (6), (7).

Dans le cadre de nos recherches sur les matières grasses, nous avons comparé sur le Rat blanc la valeur alimentaire d'une huile de hareng fraîche et simplement neutralisée avec celle de la même huile désodorisée par chauffage à 180-200° C pendant 8 h sous barbotage d'azote. Les régimes comprenaient 20 % d'huile, 30 % de caséine, 43 % de sucre, 5 % de sels minéraux, 2 % de cellulose et un large apport vitaminique soit, pour 100 g

de régime : 2 mg de tocophérol, thiamine, riboflavine, pyridoxine et amide nicotinique; 4 mg de pantothénate de calcium; 0,02 mg de biotine; 0,1 mg d'acide folique; 50 mg de chlorure de choline; 20 mg d'inositol et 0,5 mg de vitamine K.

L'expérience a porté sur 100 animaux pesant au départ 46 g en moyenne et répartis en deux lots : huile naturelle (lot A), huile désodorisée (lot B). Chacun des lots renfermait 25 mâles et 25 femelles. L'essai total a duré 245 jours. Au cours de cette période, on sacrifie une partie des mâles pour effectuer des examens biochimiques et histologiques et la totalité des femelles au 97e jour.

Gains de poids. — Au 245e jour, les rats mâles du lot A pesaient 518 g et ceux du lot B 339 g. Même différence chez les femelles qui, au moment du sacrifice (97e jour), atteignaient en moyenne 230 g dans le lot A contre 193 dans le lot B. L'huile désodorisée entraîne un retard de croissance qui s'accentue avec le temps.

Digestibilité. — Le coefficient d'utilisation digestive des lipides est de 92 dans le lot A et de 88 dans le lot B. L'huile désodorisée est donc moins bien digérée que l'huile naturelle. De plus, elle perturbe l'utilisation digestive des autres constituants du régime puisque le C. U. D. global de la ration, de 94 dans le lot A, tombe à 74 dans le lot B.

Lipides corporels. — Les différences d'excrétion fécale des lipides retentissent sur les lipides corporels, notamment au niveau du foie. Chez les animaux du lot B et malgré une forte surcharge de la paroi intestinale en graisse neutre, on note une réduction très nette des A. G. estérifiés non phosphatidiques du foie. Comme, dans ce lot, l'indice d'iode des graisses neutres augmente dans les fécès et diminue dans le foie par rapport au lot A, on peut penser à une absorption sélective et préférentielle de certains acides gras. Le tableau résume ces observations.

Taux des graisses neutres à différents niveaux.

	Contenu intestinal		Paroi intestinale		Fécès		Foie	
	pour 100 des lipides totaux.	I. I.	pour 100 des lipides totaux.	I. I.	pour 100 des lipides totaux.	I. I.	mg par gramme frais.	I. I.
Lot A : Mâles......	27,9	77	31,6	78	7,2	40	17,5	90
Lot B : Mâles......	22,8	78	44,9	68	15,8	73	13,1	73

En fin d'expérience, on note une stéatose (12 % de lipides totaux dans le foie frais) chez les rats du lot A (huile naturelle). Dans le lot B (huile désodorisée), le taux hépatique des lipides est de l'ordre de 9 %.

Bien que la répartition du cholestérol sanguin soit identique dans les deux lots, on observe une forte augmentation de l'insaponifiable total des éléments figurés du sang chez les rats soumis à l'huile désodorisée.

Les animaux du lot A sont assez gras, ceux du lot B demeurent maigres. En valeur absolue, on trouve au minimum deux fois plus de réserves grasses chez les premiers que chez les seconds qui peuvent même en être totalement dépourvus.

Ramenés à un poids vif de 100 g, on obtient les valeurs suivantes des lipides de réserve : 1,26 g dans le lot A contre 0,75 g dans le lot B. Il en est de même pour les femelles chez qui le tissu adipeux abdominal pèse en moyenne 16,8 g avec l'huile naturelle et 7,6 g avec l'huile désodorisée.

Lésions histologiques. — En dehors des stéatoses de la série A, l'examen macroscopique n'a révélé qu'une seule anomalie observée chez un Rat du lot B, à savoir un lobe hépatique vicariant. L'examen histologique a porté sur le système cardio-vasculaire et le rein. Il a mis en œuvre la fixation au formol neutre à 10 %, des colorations standards (hématéine-éosine-safran, trichrome Masson au vert lumière) et des colorations plus spécifiques (hématéine de Regaud, imprégnation argentique selon Laidlaw, P.A.S. selon Hotchkiss-Mc Manus). Alors qu'aucune lésion vasculaire n'a été trouvée, le myocarde présente, en règle générale, de multiples foyers d'infiltration cellulaire dont les plus petits, de forme allongée, siègent de préférence dans la paroi ventriculaire gauche, alors que les plus gros, massifs, se rencontrent dans la paroi des oreillettes. Ces foyers sont constitués de cellules rondes, d'histiocytes à granulations Hotchkiss positives, de vastes éléments vacuolaires avec des débris de striation disposés dans un réseau plus ou moins délicat de collagène. Ces lésions sont beaucoup plus fréquentes dans le lot B à l'huile désodorisée (8 cas sur 15 observations) que dans le lot A à l'huile naturelle (2 cas sur 7 observations). En outre, l'aspect morphologique des foyers est très différent dans les deux séries, puisque dans les deux cas du lot A, il s'agissait seulement de très petits foyers subnormaux, sinon même normaux, uniquement cellulaires, sans aucune sclérose. Ces lésions ont été décelées au troisième mois de l'expérience. La prolongation du régime n'en a modifié ni la fréquence, ni l'intensité sauf pour la sclérose plus accentuée chez les mâles sacrifiés au bout de 8 mois. Comme dans les essais de Borland et Jackson [8] sur les rats nourris avec un régime sans graisse, de nombreuses lésions rénales ont été observées : anse de Henle dilatée avec présence de coagula intraluminaires, hétérogènes, amphophiles et Hotchkiss négatifs. Les cellules tubulaires ne présentent aucune lésion et les bordures en brosse sont parfaitement intactes. Si l'authenticité des lésions rénales peut être mise en doute en raison d'une autolyse toujours possible, il n'en va pas de même pour les lésions cardiaques. L'authenticité de la myocardite interstitielle observée est certaine. Elle prédomine largement chez les rats alimentés à l'huile polymérisée et n'est apparemment pas liée à des désordres vasculaires.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle NGUYEN THI THÉ et Mme ISABELLE MACAIRE.

(2) A. ROY, *Ann. Biochem.*, 4, 1944, p. 71.

(3) S. LASSEN, E. K. BACON et H. J. DUNN, *Arch. Biochem.*, 23, 1949, p. 1.

(4) E. W. CRAMPTON, F. A. FARMER et F. M. BERRYHILL, *J. Nutr.*, 43, 1951. p. 431.

(5) E. W. CRAMPTON, R. H. COMMON et F. A. FARMER, *J. Nutr.*, 44, 1951, p. 177.

(6) E. AAES JØRGENSEN, *Store Nordiske Videnskabsboghandel*, Copenhague, 1954.

(7) E. AAES JØRGENSEN, J. P. FUNCH, P. F. ENGEL et H. DAM, *Br. J. Nutr.*, 10, 1956, p. 32.

(8) V. G. BORLAND et C. M. JACKSON, *Arch. Path. (lab. Med.)*, 11, 1931, p. 687.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise, et Hôpital Bichat, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude quantitative de l'activité autonome de l'hypophyse de l'Amphibien Pleurodeles Waltii.* Note (*) de M. **JEAN-LAMBERT PASTEELS**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hypophyse du Pleurodèle, séparée de l'hypothalamus alors qu'elle est tout à fait différenciée, conserve ses fonctions somatotrope et corticotrope, mais perd son activité thyrotrope et gonadotrope. Ces faits sont mis en rapport avec la persistance des cellules acidophiles et l'atrophie des cellules basophiles dans les greffons hypophysaires.

Dans un travail précédent (1), (2), nous avons étudié le rôle de l'hypothalamus dans la différenciation de l'hypophyse chez la larve du Pleurodèle. Les hypophyses soustraites à leurs connections nerveuses avant le début de leur différenciation n'ont pas différencié de cellules chromophiles ni manifesté d'activité endocrinienne. Par contre, *séparées après le début de leur apparition*, les cellules acidophile de l'hypophyses continuent à croître, tandis que les cellules basophiles thyrotropes s'atrophient et perdent leur fonction.

Nous nous sommes cette fois adressé à des animaux beaucoup plus âgés, métamorphosés depuis des mois, et au début de la puberté. Nous pouvons ainsi observer le sort d'hypophyses séparées de l'hypothalamus alors qu'elles sont déjà tout à fait différenciées.

Des autogreffes hypophysaires ont été implantées sous l'épithélium du palais, sous la peau de l'aisselle ou au contact de la thyroïde.

Dans ces greffons les cellules basophiles ne tardent pas à s'atrophier : les éléments gonadotropes, petits mais déjà présents au moment de l'intervention disparaissent complètement en quelques semaines, tandis que les thyrotropes subissent une involution plus lente. Les cellules acidophiles, au contraire, conservent un aspect tout à fait normal. La réaction de Barnett et Seligman, qui les caractérise, demeure intensément positive dans les greffons.

La croissance des animaux à hypophyse transplantée, mesurée du museau à l'anus et après un an de survie, paraît identique à celle de témoins et opérés à blanc.

15,1 mm $\pm$ 1,3 mm chez 9 animaux à hypophyse greffée, depuis un an.

17,1 mm $\pm$ 0,9 mm chez 10 témoins et opérés à blanc.

Nous ne pouvons comparer cette croissance globale à celle d'animaux hypophysectomisés, ceux-ci étant incapables de survivre plus de quelques semaines à l'intervention lorsqu'elle est pratiquée après la métamorphose. Nous avons donc dû recourir à un artifice pour mesurer la vitesse de croissance à un moment bien précis, alors que la vitalité des hypophysectomisés n'est nullement compromise : la numération des mitoses de la tête humérale, 48 h après injection de 1 mg de colchicine par 10 g de poids. Dans des conditions rigoureusement équivalentes nous avons obtenu les relevés de mitoses suivants :

Témoins	19,5 $\pm$ 5	chez	8	animaux
Hypophysectomisés	3,5 $\pm$ 1	»	8	»
Greffés (survie : 6 à 22 mois)	22 $\pm$ 5	»	10	»
Opérés à blanc	26,5 $\pm$ 5	»	7	»

Il existe une différence significative entre les hypophysectomisés et les autres catégories d'animaux (test t de Student > 3). Etkin [3] a récemment émis l'hypothèse que l'activité somatotrope de l'hypophyse était augmentée lorsque la glande est soustraite à l'influence de l'hypothalamus. Nos mesures ne sont pas assez nombreuses pour pouvoir déceler les différences entre greffés et témoins, mais nous constatons en effet l'existence d'une activité somatotrope autonome de l'hypophyse de Pleurodèle.

Nous avons étudié l'activité thyroïdienne des diverses catégories d'animaux à l'aide de la platine à intégration, par la mesure du rapport e/c (épithélium-colloïde), des vésicules thyroïdiennes selon la technique de R. Cordier et M. Herlant [4].

	$\frac{e}{c}$.			
Témoins	1,16 $\pm$ 0,09	chez	11	animaux
Hypophysectomisés (15 jours de survie)	0,42 $\pm$ 0,01	»	8	»
Hypophysectomisés (3 à 8 semaines de survie)	0,23 $\pm$ 0,02	»	9	»
Opérés à blanc (15 jours à 8 semaines de survie)	0,95 $\pm$ 0,06	»	13	»
Greffés (survie : 6 à 22 mois)	0,26 $\pm$ 0,02	»	14	»

La thyroïde est donc aussi inactive chez les animaux à hypophyse transplantée qu'au stade terminal de l'hypophysectomie (test $t > 4$). Nous insistons sur la durée de la survie de nos animaux à hypophyse transplantée, car l'atrophie des cellules thyrotropes et de la thyroïde est progressive et n'est totale qu'après un délai prolongé. En effet, chez trois animaux sacrifiés deux ou trois mois après l'intervention, le rapport e/c

est de 0,68; 0,51 et 0,32; 0,47 et 0,41 (les derniers résultats correspondent aux deux lobes de la thyroïde d'animaux où l'hypophyse a été transplantée au contact de la glande, le rapport *e/c* le plus élevé correspondant au lobe juxta-hypophysaire. Après six mois de survie au moins, il n'existe plus aucune asymétrie entre les deux lobes de la thyroïde, même si l'hypophyse est au contact de l'un d'eux).

La glande interrénale a été étudiée à l'aide de la platine à intégration également qui nous fournit une dimension moyenne du noyau et du cytoplasme des cellules. Les résultats suivants ont été obtenus par la mesure de 100 cellules par glande :

Cytoplasme :

Témoins	21,5 μ	± 0,9 μ	(13 animaux)
Opérés à blanc, même survie que les hypophysectomisés	20,8	± 0,7	(10 »)
Hypophysectomisés	10,6	± 0,4	(12 »)
Greffés (survie 6 à 22 mois)	20,7	± 0,7	(12 »)

Noyau :

Témoins	8,2 μ	± 0,1 μ	(13 animaux)
Opérés à blanc	8	± 0,1	(10 »)
Hypophysectomisés	6,8	± 0,1	(12 »)
Greffés	8,3	± 0,1	(12 »)

Comme dans le cas de la croissance, le comportement des greffés est ici identique à celui des témoins.

Enfin, signalons que les gonades sont restées immatures chez les animaux à hypophyse transplantée, tandis que chez les témoins et chez les opérés à blanc, la maturité sexuelle est atteinte après le même délai.

Ces résultats montrent à nouveau que chez les Pleurodèles, les cellules hypophysaires se comportent différemment lorsque la glande est isolée de ses connections hypothalamiques. Les cellules acidophiles persistent inchangées tandis que les deux catégories d'éléments basophiles s'atrophient et perdent toute activité fonctionnelle. Soulignons que pour les cellules thyrotropes, cet état d'atrophie n'est complet qu'après un délai de six mois au moins.

Comme seules demeurent normales les cellules acidophiles dans les greffons, nous estimons que les résultats obtenus confirment non seulement la sécrétion par ces cellules de la somatotrophine, mais également celle de l'ACTH, démontrée par M. Herlant [5].

(*) Séance du 16 février 1959.

[1] J.-L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 68, 1957, p. 65.

[2] J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2423.

(3) W. ETKIN, *Anat. Rec.*, 131, 1958, p. 548.
(4) R. CORDIER et M. HERLANT, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 447.
(5) M. HERLANT, *Ann. Endocr.*, 14, 1953, p. 64.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Réalisation expérimentale, par action de la trypaflavine sur* Paramecium caudatum (Ehrb.), *d'une anomalie macronucléaire transmissible.* Note de M. **PIERRE DE PUYTORAC**, Mlle **JANINE BLANC**, et M. **ÉMILE VIVIER**, présentée par M. Louis Fage.

Certaines Paramécies de type D' et de celui-là seulement, forment régulièrement des vésicules dans leurs nucléoles, quand elles sont mises au contact d'une solution de trypaflavine. Remises en milieu normal, elles ont conservé le caractère « vésiculisation nucléolaire » pendant une soixantaine de générations.

Les types sexuels complémentaires *C* et *D* de la variété II de *P. caudatum* déjà signalée (1), conjugant normalement après mélange, et les clones *C'* et *D'*, ayant perdu l'aptitude à la conjugaison, auxquels ces types ont donné naissance, à la suite d'un changement de régime, dans des conditions précédemment définies par l'un de nous (1), ont été soumis à l'action continue de concentrations variées de trypaflavine (1/100 000e à $1/10^{12}$).

Les effets mitodépressifs de ce poison, dont le détail sera donné ailleurs, se font sentir aux teneurs expérimentées de façon semblable dans les quatre clones. Par contre, au point de vue cytologique, les Paramécies *D'*, non conjugantes, présentent une réaction macronucléaire particulière, quand elles sont soumises à des concentrations de trypaflavine allant de $1/10^5$ à $1/10^7$. Normalement, chez ces Ciliés et dans les conditions de culture employées, les nucléoles se présentent sous forme de corpuscules sphériques ou lenticulaires, peu nombreux, de 3 à 5 μ de diamètre, ayant tendance, suivant l'état métabolique de la cellule, à se grouper et à se réunir par des tractus, formant ainsi, dans leur ensemble, un important lacis nucléolaire, situé approximativement au centre du macronucléus (*fig.* 1 A). Chez les Ciliés de ce type (*D'*), placés dans une solution de trypaflavine (au 1/500 000e par exemple), il se crée, au bout de 2 à 3 jours, à l'intérieur de chaque nucléole, une, deux ou plusieurs vacuoles volumineuses, entourées ou non de vacuoles annexes plus petites (*fig.* 1 B). Les nucléoles hypertrophiés apparaissent alors, sur le vivant, comme des vésicules fortement réfringentes (*fig.* 2). En même temps, la chromatine est altérée, le contour du macronucléus déformé et son contenu prend une teinte jaune clair. Le cytoplasme est encombré de nombreuses granulations jaunes et les Infusoires laissés dans ce milieu meurent au bout de 2 à 4 jours.

La vésiculisation des nucléoles est, en elle-même, une modification momentanée, maintes fois observée, tant dans les cellules animales ([2]) ou végétales que chez les Paramécies, aussi bien dans des conditions normales que pathologiques. Le premier fait méritant d'être noté ici, est la spécificité et la constance de cette réaction pour la souche *D'*. Non seulement, les clones *C* et *C'* ne présentent cette transformation à aucune des concentrations utilisées mais elle ne se produit pas non plus pour le clone D dont est issue la souche D', ce qui témoigne de l'existence de différences physiologiques certaines apparues entre ces deux souches.

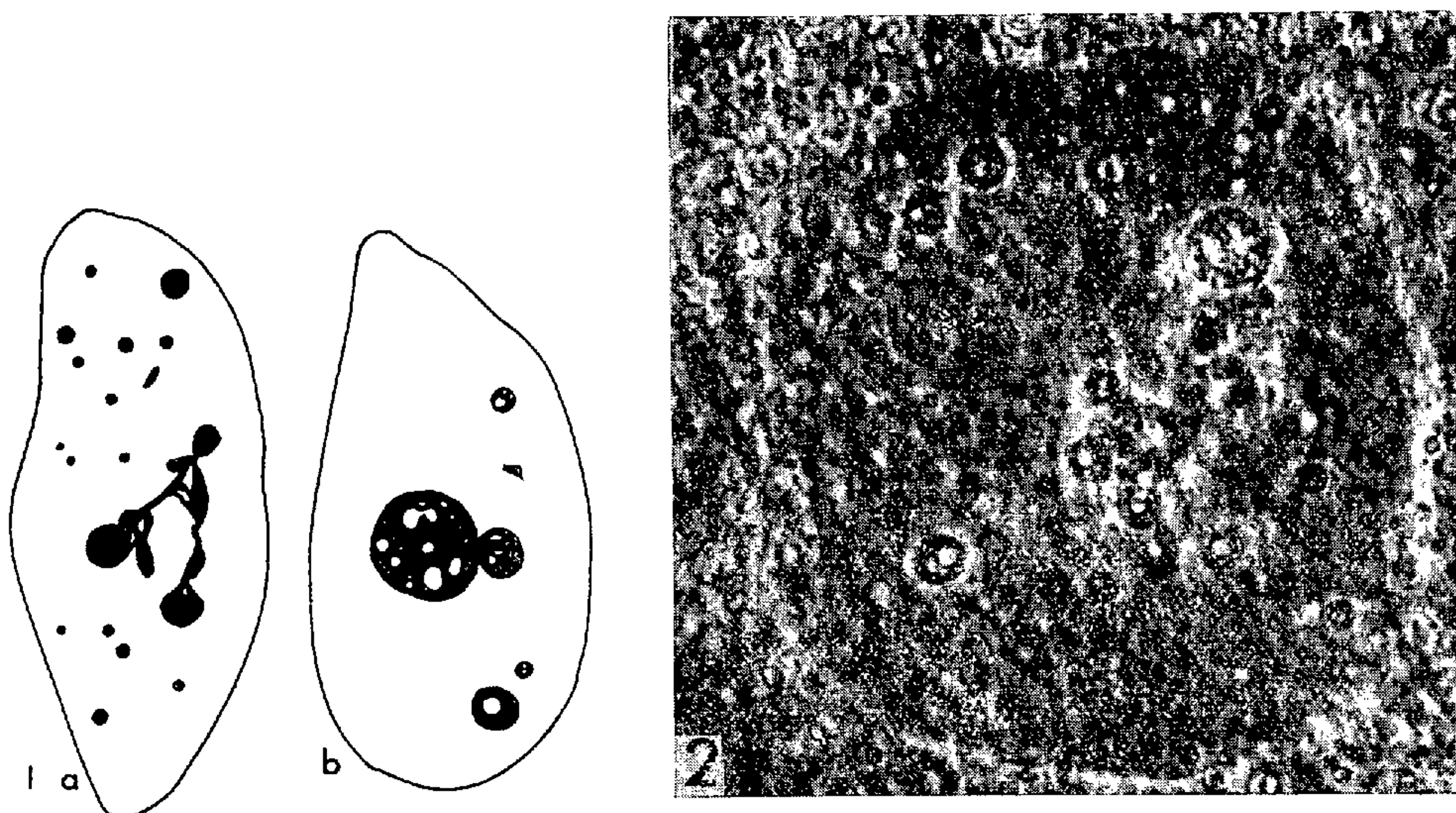


Fig. 1 *a*. — Aspect des nucléoles dans un macronoyau isolé de *Paramecium caudatum*, type *D'*; Bouin - Bleu polychrome (G × 900).

Fig. 1 *b*. — Aspect des nucléoles dans un macronoyau isolé de *P. caudatum*, type *D'*, trypaflaviné. Bouin - Bleu polychrome (G × 900).

Fig. 2. — Macronucléus de *P. caudatum*, type *D'*, trypaflaviné. Observation vitale (G × 1000).

Un autre fait remarquable est la réversibilité possible des altérations cytoplasmiques et macronucléaires, ainsi provoquées, se réalisant à des degrés variés et à échéance plus ou moins brève selon l'altération considérée. En effet, en replaçant des Ciliés *D'* ayant atteint cet état subléthal dans le milieu de culture habituel, après lavage, non seulement, une certaine proportion d'entre eux survit, mais encore, les survivants recommencent à se diviser au bout de quelques jours. Une souche *Dr*, provenant de ciliés *D'* trypaflavinés et sélectionnés, a été ainsi obtenue.

Or, chez ces Paramécies, après un certain nombre de divisions, le cytoplasme a repris son apparence habituelle, le macronucléus son contour régulier et la chromatine s'est, à nouveau, condensée sous forme de plaques

d'aspect normal. Les nucléoles, par contre — et c'est là, le fait fondamental sur lequel nous attirons l'attention — ont conservé leurs vésicules inchangées, sans interruption du rythme des divisions, pendant près de 4 mois. Le caractère « vésiculisation du nucléole », s'est donc, non seulement maintenu dans les cellules, mais il s'est reproduit au cours des interdivisions du macronucléus et transmis au cours des divisions pendant 60 générations environ.

Il ne s'agit donc pas là d'une simple réaction individuelle immédiate et momentanée, mais d'une altération suffisamment marquée et durable, maintenue dans la physiologie des organismes pendant un nombre important de générations. Ce caractère s'est atténué peu à peu par la suite, et, vers la 70e génération, les nucléoles ont repris leur aspect habituel, sans intervention d'un remaniement nucléaire d'ensemble.

L'endomixie ou l'autogamie n'ont jamais été observées, en effet, tant chez les Infusoires en expérience que dans les clones D et D'. En admettant que ces phénomènes aient pu se produire et passer inaperçus, ils n'auraient atteint qu'une faible proportion des Ciliés. Or, la disparition des vésicules dans les nucléoles s'est effectuée chez tous les Ciliés.

Si l'on admet qu'après séjour dans la solution de trypaflavine, chaque Infusoire a accumulé une quantité X de poison, et que celui-ci se répartisse également dans les deux tomites à chaque scission, à la 30e génération, la teneur en trypaflavine dans chaque individu n'est déjà plus que de $x/10^9$ environ. Ce n'est donc pas de la trypaflavine ayant subsisté qui paraît responsable du maintien de l'altération.

Il est logique de penser que la trypaflavine, particulièrement accumulée dans le nucléole, au début de l'expérience, a formé avec le RNA de ce dernier une combinaison dont le résultat morphologique apparent est la vésiculisation nucléolaire. On peut supposer que c'est cette combinaison elle-même qui s'est reproduite un certain temps au cours de la formation de nouvel RNA, ou que cette combinaison ayant modifié le RNA, ce sont les altérations physicochimiques de ce dernier qui se sont maintenues pendant plusieurs générations.

Il ne s'agirait donc pas exactement d'une mutation provoquée, mais d'une variation pouvant rentrer dans le cadre assez hétérogène des « Dauermodificationen » de Jollos. Si cet auteur a pu en créer certaines expérimentalement par des interventions chimiques ou thermiques variées, le mécanisme de leur réalisation est inconnu.

Il paraîtrait moins obscur, dans le cas que nous signalons, et il semble qu'il pourra être mieux précisé encore, par des expériences ultérieures. En effet, des Paramécies *Dr* dont les nucléoles sont redevenus normaux, remises en contact d'une solution non léthale de trypaflavine reforment

de nouveau, immédiatement, des vésicules. La réaction étant itérative, un programme d'expériences et d'observations a été mis en œuvre.

(1) E. Vivier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3118.
(2) P. de Puytorac, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1560.
(3) V. Jollos, *Arch. Protist.*, 83, 1934, p. 197-219.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Déformations de la colonne vertébrale consécutives à l'épiphysectomie chez le Poussin.* Note de Mlle **Marie-Jeanne Thillard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les fonctions de l'épiphyse des Gallinacés sont encore loin d'être bien connues. Afin de les élucider, nous avons commencé dès 1957 des épiphysectomies chez le Poussin et avons obtenu d'une façon régulière les déformations marquées de la colonne vertébrale que nous décrivons ci-dessous.

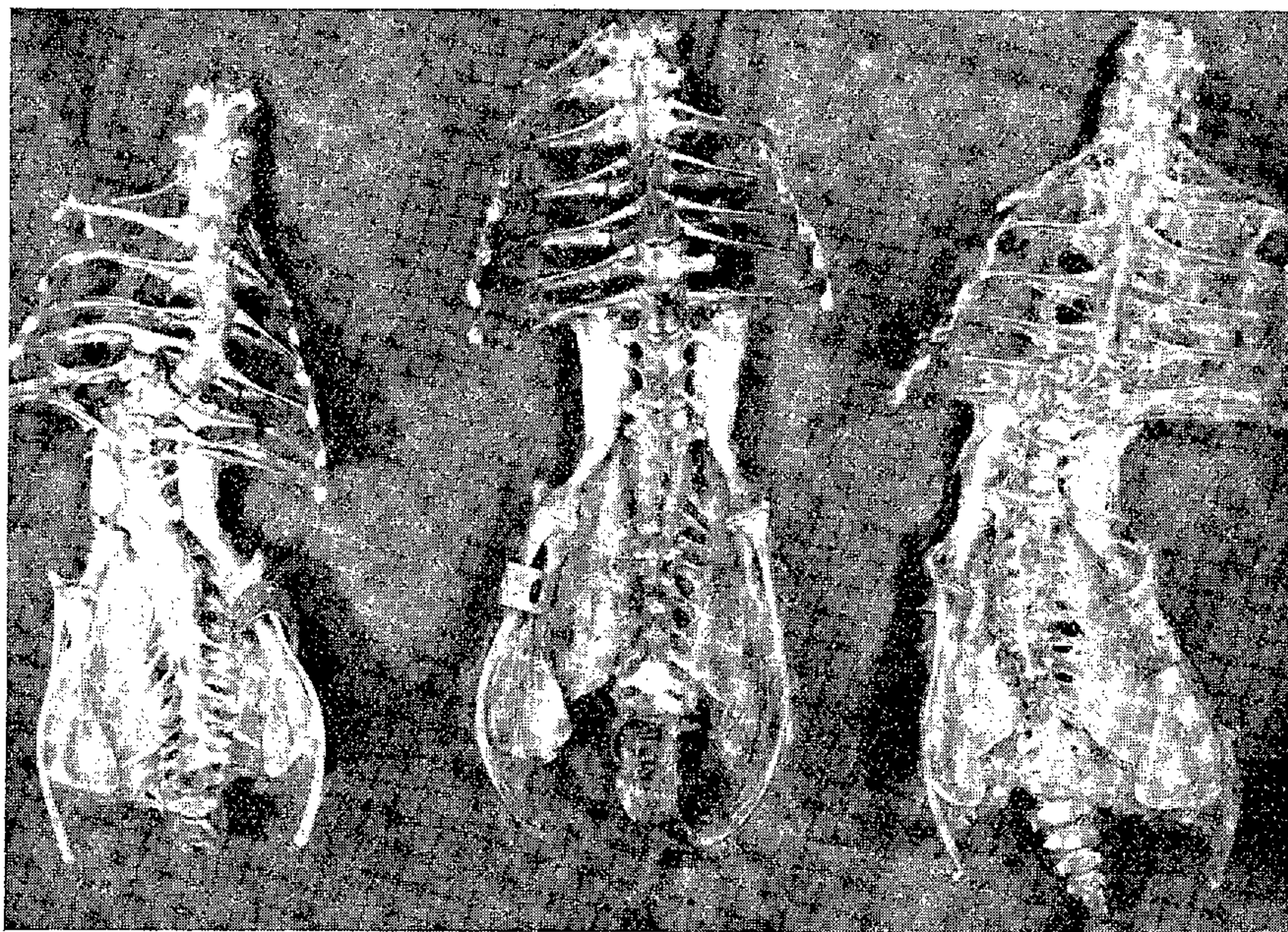
Ayant rassemblé ces résultats nous avons appris qu'indépendamment de nous, Pflugfelder (1) avait expérimenté dans le même sens et observé un phénomène analogue, mais nous n'avons pas eu la possibilité de consulter son travail.

Nous avons pratiqué l'épiphysectomie sur des poussins âgés de 1 à 6 jours, mâles et femelles, dont le développement a eu lieu en couveuse. Les poussins proviennent d'un croisement de race Sussex et Leghorn doré; ils sont tous élevés dans les mêmes conditions, en batterie, et nourris avec les mêmes aliments composés.

Pour l'opération, le Poussin est endormi légèrement au chloroforme, la peau est incisée largement et un volet est pratiqué dans le crâne encore cartilagineux en faisant trois incisions avec la pointe de fins ciseaux suivant une direction transversale à un demi-centimètre environ en avant du sinus transverse et deux directions longitudinales à 3 ou 4 mm de chaque côté du sinus longitudinal et jusqu'au sinus transverse, le volet est soulevé et l'épiphyse extirpée à l'aide de pinces fines; cette opération doit s'accomplir très rapidement, car l'hémorragie des sinus est très importante et ne cesse que lorsque le volet est rabattu à sa place et la peau du crâne agrafée. Des témoins sont opérés à blanc, en soulevant le volet crânien jusqu'à hémorragie, mais sans extirpation de l'épiphyse. Le choc opératoire chez les épiphysectomisés est plus considérable que chez les témoins; cependant les poussins se remettent en quelques heures et la mortalité est assez faible : environ 20 % dans les jours qui suivent l'opération.

Les poulets sont conservés avec leurs témoins pendant des laps de temps variant de 2 à 7 mois, et le contrôle histologique de la région épiphysaire est pratiqué au moment du sacrifice.

Les résultats portent sur 50 Poussins épiphysectomisés et 33 témoins ayant bien survécu à l'opération. Les animaux mâles et femelles sont pesés et leurs organes génitaux sont examinés au moment du sacrifice. Or les différences individuelles étant assez considérables chez les témoins, il est impossible de déterminer une différence nette entre ceux-ci et les animaux épiphysectomisés tant au point de vue poids corporel qu'au point de vue génital. Les testicules sont en général plus petits chez les opérés que chez les témoins.



A gauche et à droite : squelettes de poulets ayant subi l'épiphysectomie 3 jours après l'éclosion, présentant des scolioses de la colonne vertébrale (*à gauche,* poulette de 2 mois et demi; *à droite,* coq de 3 mois et demi). Au centre : témoin (coq de 3 mois) ayant subi les mêmes actes opératoires sans ablation de l'épiphyse; la colonne vertébrale est normale.

Le phénomène qui nous a frappé, tant chez les poules que chez les coqs épiphysectomisés, est une fréquente déformation de la colonne vertébrale pouvant se manifester sous des formes diverses : scoliose, cyphose ou scoliose et cyphose associées (*fig.*). La scoliose a lieu au niveau de la sixième vertèbre thoracique, ce qui s'explique par le fait que les vertèbres thoraciques de la 2e à la 5e sont fusionnées et que la 7e est soudée aux lombo-sacrées. La déformation peut se présenter vers la droite ou vers la gauche et elle entraîne un déplacement très net des dernières côtes et un creusement souvent accentué de la plaque lombo-sacrée du côté affaissé. Il en résulte alors une difformité générale, avec une asymétrie de la ceinture pelvienne sur le plan horizontal. La cyphose se produit dans la région

lombaire où les vertèbres sont intimement soudées entre elles et entraîne en général un rétrécissement du bassin.

Les vertèbres cervicales, les os des membres ne subissent pas les conséquences de l'épiphysectomie et restent normaux même chez les animaux difformes. Coqs et poules présentent la même proportion de scoliotiques et nous n'avons pas pu établir de relation entre les déformations vertébrales, le poids des animaux et leur maturité sexuelle, par rapport aux témoins de même âge.

Des radiographies faites à des moments variables après l'épiphysectomie montrent que scoliose et cyphose apparaissent déjà 15 jours après l'opération et, une fois amorcées, s'accentuent au cours de la croissance.

Nous avons pu constater qu'une poulette fortement scoliotique commençait à pondre normalement à 5 mois et ses œufs, fécondés par un coq également difforme, se sont parfaitement développés.

Les résultats sont résumés dans le tableau qui donne le nombre de scolioses et de cyphoses constatées sur les poulets survivants épiphysectomisés et témoins. Il fait ressortir que 66 % des animaux épiphysectomisés ont subi une déformation de la colonne vertébrale.

	Épiphysectomisés.				Témoins.		
	Sacrifiés.	Radiographiés.	Total.		Sacrifiés.	Radiographiés.	Total.
Nombre de poulets ..	38	12	50		24	9	33
Scoliose	14	6	20	33			
Cyphose	7	3	10		–	–	–
Scoliose + cyphose ..	3	–	3				
Normaux	14	3	17		24	9	33
Pourcentage de difformes	–	–	66		–	–	0

Nous pouvons conclure que l'épiphysectomie faite chez des poussins de 1 à 6 jours est suivie, déjà 15 jours après cette opération, par des déformations de la colonne vertébrale, scolioses, cyphoses et scolio-cyphoses, qu'on observe chez 66 % des opérés.

(1) O. PFLUGFELDER, *Verh. dtsch. zool. Ges.*, 1956, p. 53-75.

(*Laboratoire de Biologie animale III, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de l'implantation testiculaire sur la structure de l'ovaire chez les Oniscoïdes supérieurs.* Note (*) de M. **JEAN-JACQUES LEGRAND**, transmise par M. Albert Vandel.

L'implantation chez les ♀ adultes d'un utricule testiculaire muni de sa glande androgène détermine une castration plus ou moins rapide mais totale. La gonade, vidée de toute cellule sexuelle, tend à évoluer en vésicule séminale ♂, prolongée par un canal déférent également sécréteur.

La présente Note analyse les résultats obtenus de 1955 à 1958 avec 51 ♀ adultes qui ont été, pour la plupart, sacrifiées et étudiées en coupes sériées après une durée d'implantation variant entre 40 jours et 2 ans et demi. Ces 51 ♀ se répartissent ainsi : 24 *Armadillidium vulgare*, 23 *Porcellio dilatatus*, 2 *Armadillidium nasatum*, 1 *Oniscus asellus* et 1 *Porcellio lævis*. Quelle que soit l'espèce les résultats ont été comparables.

— Chez les ♀ fécondées et ayant déjà mis bas, l'ovaire subit un remaniement très progressif après l'implantation du tissu androgène d'un seul utricule. Lorsque l'implantation est effectuée en période de repos sexuel, on assiste à un arrêt de la vitellogénèse, puis à une lyse des ovocytes. Les follicules sont rompus mais de nombreuses cellules folliculaires subsistent à la périphérie des ovocytes : il apparaît nettement que leur fonction est inversée; de cellules nourricières elles évoluent en phagocytes. La zone germinative de la gonade, qui occupe l'angle externe de la zone de maturation, est aussi rapidement touchée par la dégénérescence : les ovogonies se raréfient et les jeunes ovocytes offrent également des figures de lyse. Au bout de 3 mois d'implantation, la zone germinative est vide à certains niveaux. De 6 mois à 1 an après l'implantation, les seules cellules qui subsistent dans certaines portions de la zone germinative sont des cellules mésenchymateuses, homologues des cellules folliculaires mais beaucoup plus grosses, qui envahissent la zone de maturation. Cette dernière se trouve ainsi cloisonnée par un stroma conjonctif et divisé en alvéoles à l'intérieur desquelles s'observent encore quelques débris d'ovocytes en voie de phagocytose. L'ovaire s'est raccourci — son extrémité antérieure a reculé au niveau du 3ᵉ segment thoracique libre — et son enveloppe s'est épaissie par apposition de nouvelles couches de fibres conjonctives, à l'intérieur desquelles on aperçoit les cellules mésenchymateuses, d'origine sanguine, qui les ont sécrétées. Ces cellules finissent par dégénérer et leurs produits de lyse diffusent entre les couches de fibres.

La disparition des dernières traces d'ovocytes s'accompagne, après 2 ans d'implantation, d'une évolution remarquable de l'ovaire : certaines cellules qui l'occupent évoluent dans le sens glandulaire. Elles offrent un cycle sécrétoire holocrine et une structure qui permet de les homologuer aux cellules glandulaires du tractus ♂ (vésicule séminale et partie antérieure du canal déférent) : elles s'hypertrophient, leur noyau qui atteint 50 μ est souvent irrégulier, un produit acidophile apparaît à un pôle, puis l'ensemble de la cellule éclate, libérant à la fois la sécrétion acidophile et la substance nucléaire basophile dans les alvéoles du stroma de la gonade. Leur différenciation tardive dans l'ovaire transforme ce dernier en une sorte de vésicule séminale ♂ et progresse de l'arrière vers l'avant. Elle est toujours précédée par l'évolution du cordon terminal, situé tout entier dans le dernier segment thoracique, en un canal déférent en continuité

avec l'ovaire et dont les cellules acquièrent en premier le fonctionnement glandulaire holocrine précédemment décrit. La lumière centrale, remplie de sécrétion et de débris cellulaires, apparaît par disjonction du stroma. Chez les ♀ sacrifiées après 8 à 10 mois d'implantation, la partie antérieure du canal déférent ainsi formé est devenue énorme (jusqu'à 400 μ de diamètre), distendue par le produit accumulé. L'aspect général du canal est très semblable à celui d'un ♂ : la portion sécrétrice décrit une boucle, puis se coude à angle droit pour se prolonger par une partie plus étroite, car non sécrétrice, parallèle à la face sternale du dernier segment thoracique. La différenciation du canal déférent s'accompagne souvent de celle d'une apophyse génitale qui se coapte avec les endopodites de la 1[re] paire de pléopodes. Enfin, après la différenciation de l'épithélium glandulaire, intervient celle d'une enveloppe externe qui, primitivement conjonctive, acquiert des fibres musculaires lisses d'orientation circulaire, analogues à celles qui revêtent le tractus ♂. Chez la plupart des ♀ implantées cette différenciation s'est limitée au niveau de la partie terminale du canal déférent. Dans quelques cas seulement j'ai observé le développement de petits utricules ♂ à partir des filaments suspenseurs de l'ovaire, mais ils sont restés à l'état de cordons pleins, constitués uniquement par des cellules conjonctives. La vitesse de transformation de l'ovaire est, en fait, très variable, mais elle va toujours de pair avec celle de la masculinisation externe de la ♀. Comme cette dernière, elle dépend du volume et de la vitalité de l'implantat :

— 2 ♀ de *Porcellio dilatatus* ont reçu chacune deux filaments androgènes; la transformation en vésicule séminale était amorcée dans la partie distale de l'ovaire, après un an d'implantation chez l'une, elle était presque totale chez l'autre qui a été sacrifiée au bout de 2 ans. Dans le cas général de l'implantation d'un seul filament, seules les ♀ sacrifiées 2 ans au moins après l'implantation présentaient un début de transformation de l'ovaire en vésicule séminale.

— *Chez les ♀ adultes demeurées vierges*, l'effet de l'implantation est beaucoup plus rapide : 4 ♀ vierges (2 *A. vulgare*, 2 *P. dilatatus*) du même âge que les précédentes, ont reçu un filament androgène. L'une d'elles (*A. vulgare*) sacrifiée 8 mois et demi après, présentait une transformation de la partie distale de l'ovaire en vésicule séminale. Les trois autres, sacrifiées au bout de 15 mois, offraient des gonades considérablement raccourcies, où toute structure ovarienne avait disparu : la transformation en vésicule séminale était presque complète avec, à certains niveaux, fusion des alvéoles en une lumière centrale pleine de produits de sécrétion.

— *Chez les ♀ immatures*, l'effet de l'implantation est également très rapide : 2 ♀ immatures de l'espèce *P. dilatatus*, ont reçu un filament androgène : l'une d'elles, sacrifiées 2 mois après, présentait une raréfaction

marquée des ovocytes et un grand développement du canal déférent; l'autre sacrifiée au bout de 3 mois, offrait des gonades totalement vides d'ovocytes et un canal déférent également développé.

Ainsi dans tous les cas, l'ovaire et son vestige de tractus terminal évoluent-ils en un tractus ♂ plus ou moins complet mais toujours stérile, auquel se rattache un oviducte qui n'est pas sensiblement modifié. Ce résultat rejoint et complète celui que j'ai obtenu par implantation d'ovaire chez les ♂ (¹), en confirmant l'hypothèse d'une différenciation précoce et irréversible des gonies chez les Isopodes. Si ces derniers s'opposent nettement aux Amphipodes à ce sujet, puisque Mme Charniaux-Cotton (²) a observé chez *Orchestia gammarella* une évolution des ovogonies en spermatozoïdes par implantation de glande androgène à des ♀, ils présentent, par contre, une différenciation comparable du tractus ♂, aisément explicable à partir de l'état de bipotentialité sexuelle qu'offre la gonade des jeunes individus des deux sexes, chez l'un et l'autre des deux ordres de Péracarides. J'ai décrit (³) chez les ♀ adultes de *Gammarus pulex*, un tractus plein prolongeant l'ovaire, homologue d'un canal déférent et identique à ce qu'on observe chez les Oniscoïdes [Legrand et Vandel (⁴)]. Il doit également persister chez les femelles d'*Orchestia gammarella*, mais à un état de régression tel que son ajustement fonctionnel avec la vésicule séminale est impossible chez les ♀ masculinisées, comme cela se produit souvent aussi chez les ♂ d'Oniscoïdes.

(*) Séance du 9 février 1959.
(¹) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 108.
(²) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 790.
(³) *C. R. XIIIe Congrès international Zoologie*, 1949, p. 174.
(⁴) *Bull. Biol. France-Belgique*, **82**, 1948, p. 79-94.

PHARMACOLOGIE. — *Différenciation par la spartéine des mécanismes vasculo-hypotenseurs mis en action par l'adrénaline et ses homologues supérieurs d'une part, par l'acétylcholine et l'histamine d'autre part.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

On sait que, chez le Chien et le Chat, l'adrénaline est hypotensive et vaso-dilatatrice, d'une part quand on en injecte des doses minimales à un animal normal, d'autre part quand on en fait pénétrer des doses moyennes dans la circulation d'un animal soumis à l'action d'un sympathicolytique majeur, l'hypotension relevant dans les cas d'un même mécanisme.

On sait aussi — depuis qu'en 1931 (¹) nous l'avons découvert — d'une

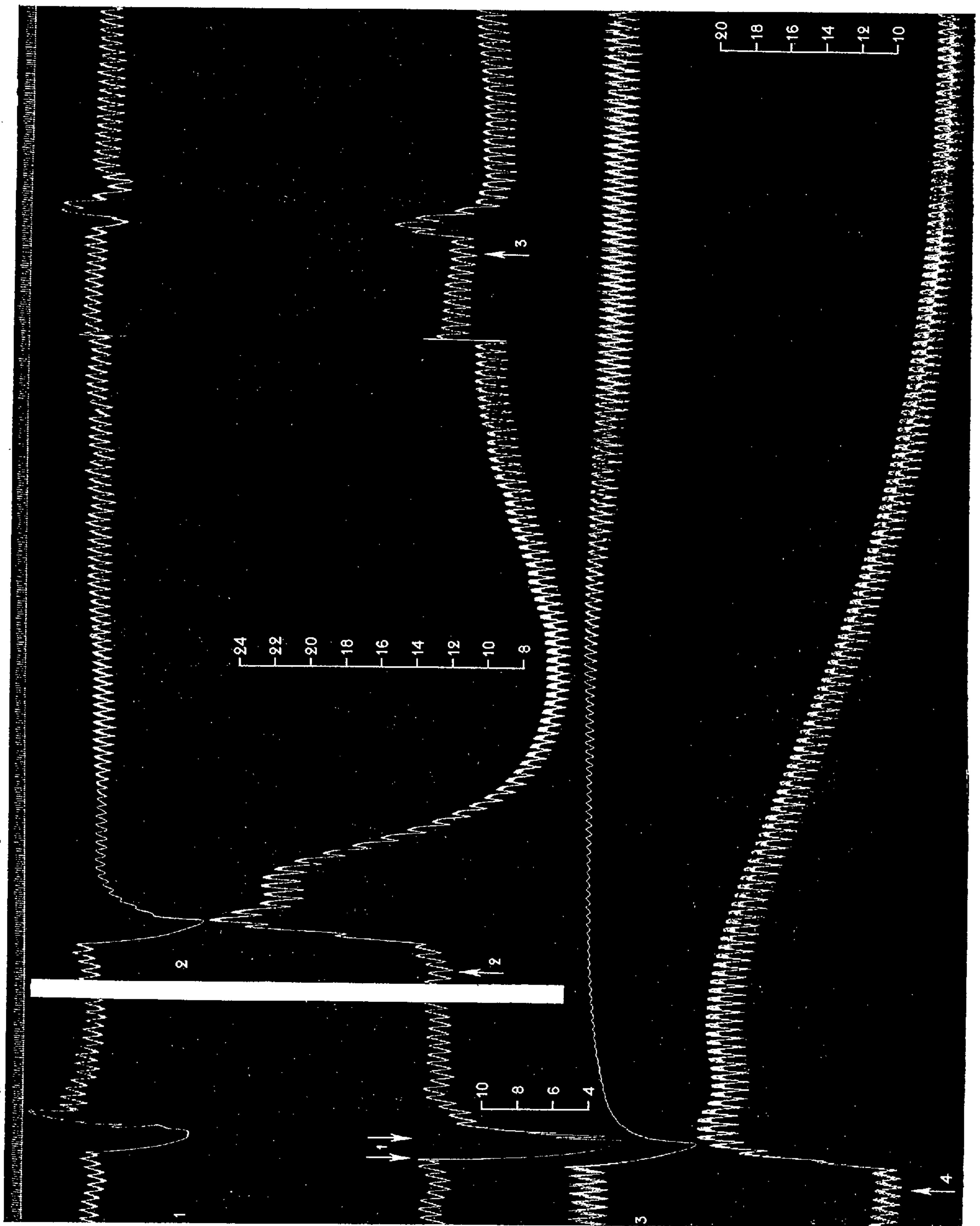


Fig. 1. — Chienne de 12 kg, anesthésiée par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 3e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. Entre les deux flèches, en 1, on a excité faradiquement le bout périphérique du vague droit, l'écartement des bobines du chariot de Du Bois Reymond étant de 7 cm. Aux flèches, on a injecté dans la saphène, en 2 et en 4, 1 mg, en 3, 0,06 mg de N-éthylnoradrénaline. Entre la fin du tracé supérieur et le début du tracé inférieur (donc entre les flèches 3 et 4) l'animal reçu cinq injections de chacune 120 mg de sulfate de spartéine. Tracé réduit de 450 %₀₀.

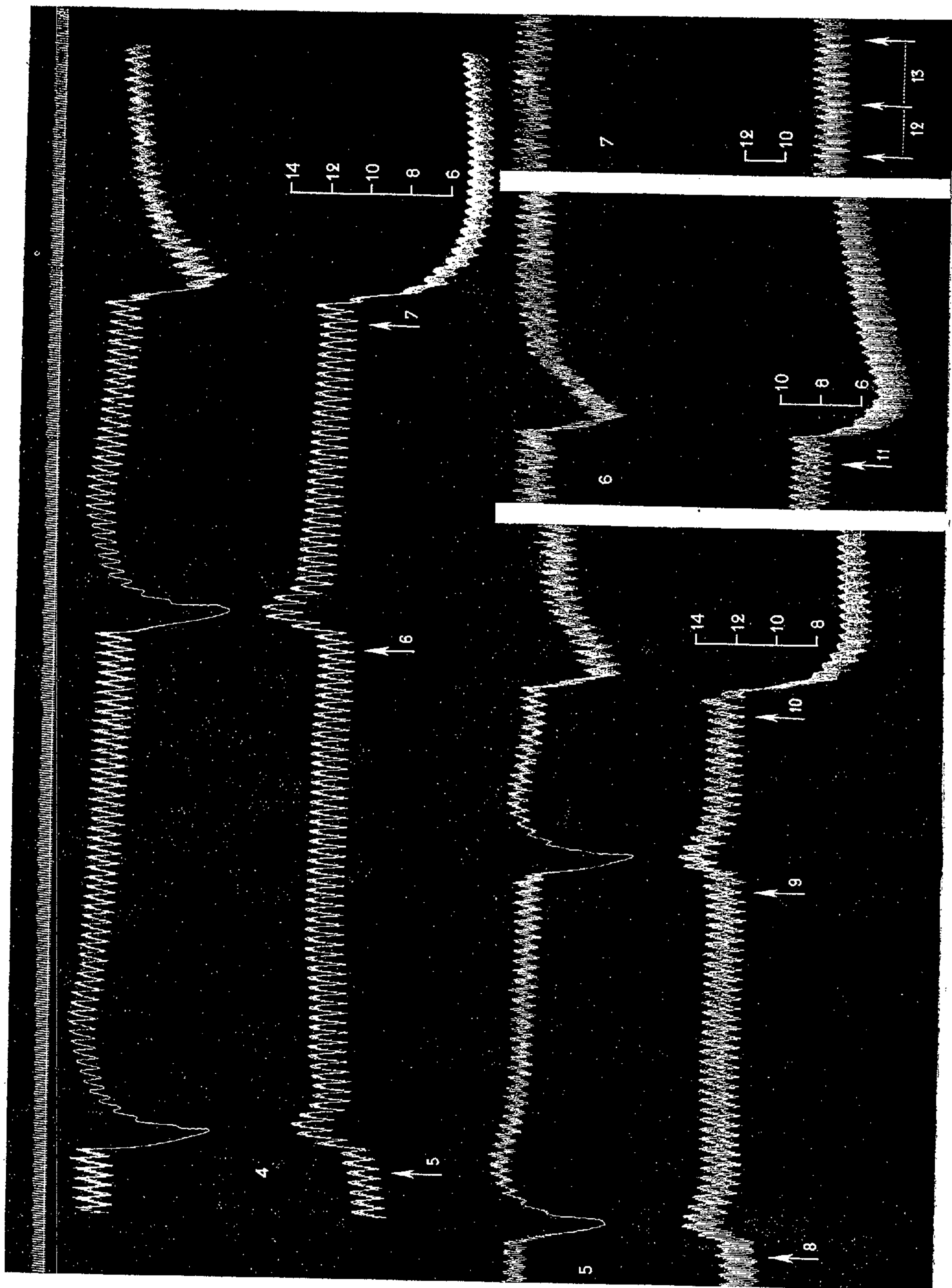


Fig. 2. — Suite de la figure 1. — Aux flèches, on a injecté dans la saphène, en 5, 6, 8 et 9, 0,06 mg de N-éthylnoradrénaline, en 7 et 10, 1 mg d'histamine, en 11, 1 mg d'acétylcholine. Enfin entre la 1re et la 3e flèche reliées par une ligne de points, on a faradisé le bout périphérique du vague, l'écartement des bobines étant de 7 cm entre la 1re et la 2e flèche (12), de 0 cm entre la 2e et la 3e flèche (13). Entre la fin du tracé supérieur et le début du tracé inférieur (donc entre les flèches 7 et 8) l'animal a reçu 12 injections successives, de chacune 120 mg de sulfate de spartéine. Tracé réduit de 450 $^{0}/_{00}$.

part que la N-éthylnoradrénaline, homologue supérieur de l'adrénaline, agit essentiellement comme celle-ci mais produit une hypotension plus marquée et plus facile à obtenir que celle qui est causée par cette dernière, d'autre part que la spartéine transforme en une action hypertensive les effets hypotenseurs des doses faibles de N-éthylnoradrénaline.

De nombreuses hypothèses ont été émises relativement au mécanisme de l'hypotension produite tant par l'adrénaline que par ses homologues supérieurs. En particulier, Dale (2) a cru — temporairement, il est vrai — que cette hypotension pourrait être due à une libération d'une substance analogue à l'histamine et, plus récemment, Danielopolu (3) a affirmé qu'elle provenait d'une mise en liberté d'acétylcholine. La spartéine nous permet d'infirmer définitivement ces deux hypothèses.

En effet, quand, sous l'action d'une dose appropriée de spartéine, la faradisation du vague a perdu ses effets cardio-inhibiteurs, en même temps que l'action hypertensive des doses moyennes de N-éthylnoradrénaline est augmentée et prolongée aux dépens de l'hypotension qui suit normalement cette hypertension, l'action essentiellement hypotensive des doses faibles de *n*-éthylnoradrénaline est devenue exclusivement hypertensive, cependant que l'histamine et l'acétylcholine ont conservé intacts leurs effets hypotenseurs. On a donc la preuve expérimentale de la disparité des mécanismes hypotenseurs sensibles à l'adrénaline et à ses homologues supérieures d'une part, à l'acétylcholine et à l'histamine d'autre part.

(1) Raymond-Hamet, *Rev. de pharmacol. et de thérap. expérim.*, 2, 1931, p. 155.
(2) H. H. Dale et A. N. Richards, *J. Physiology*, 63, 1927, p. 201.
(3) D. Danielopolu, *Le système nerveux de la vie végétative*, Bucarest, 1944, p. xliv.

MICROBIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de la germination des spores de* Bacillus subtilis *en présence de glucose* (1). Note de M. **Jean Hermier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans la première étape de la germination en présence de glucose des spores de *Bacillus subtilis*, le glucose est probablement phosphorylé, puis utilisé selon une voie différente de celle du cycle d'Embden-Meyerhof.

Church et Halvorson (2) ont montré que les spores de *Bacillus cereus*, var. *terminalis*, sont capables d'oxyder le glucose en l'absence de toute germination; par ailleurs, ils ont démontré qu'au cours de la première étape de la germination, le glucose, agent de germination, est oxydé en acide gluconique, puis transformé en acide pyruvique, par l'intermédiaire de l'acide 6-phosphogluconique et du ribose-5 phosphate (3).

N'ayant pu mettre en évidence une oxydation du glucose, en l'absence de toute germination, par les spores de *Bacillus subtilis*, nous avons été

amené à rechercher si le glucose, agent de germination pour les spores de cette souche, suivait ou non la même voie de dégradation que dans le cas de la germination des spores de *Bacillus cereus*.

Les spores sont préchauffées à 100°C pendant 30 mn, en tampon phosphate 0,066 M, pH 7,0, dans le but d'obtenir un pourcentage maximum de germination (4). Une suspension de spores préchauffées contenant 2.10^8 spores par millilitre, dans 5 ml du substrat essayé à la concentration 0,01 M en tampon phosphate 0,066 M, pH 7,0, est mis à incuber à 30° C. Après 12 h d'incubation, la germination est mesurée par le pourcentage de spores colorables par une solution de bleu de méthylène (6).

Le tableau montre qu'à l'inverse de ce qui se passe pour *Bacillus cereus*, l'acide gluconique n'est pas un agent de germination. Par contre, les hexoses phosphorylés du cycle d'Embden-Meyerhof sont des agents de germination, alors que le glucose-1 phosphate est inactif; mais l'acide 3-phosphoglycérique et l'acide pyruvique sont inactifs et la germination en présence de glucose n'est pas inhibée par le fluorure de sodium.

On peut donc supposer que, dans la première phase de la germination des spores de *Bacillus subtilis*, le glucose n'est pas immédiatement oxydé en acide gluconique mais phosphorylé en hexose-phosphate, qui suit une voie différente de celle du cycle d'Embden-Meyerhof.

Cette hypothèse implique la présence dans les spores de *Bacillus subtilis* d'une hexokinase qui n'a pu être démontrée dans les spores de *Bacillus cereus* (3). En utilisant la méthode de Kunitz et Mac Donald (5) nous avons pu mettre en évidence, dans le surnageant d'un broyat de spores préchauffées, un système enzymatique se comportant comme une hexokinase (active à 30° C sur le glucose en présence d'ATP et d'ions magnésium).

Substrat (concentration 0,01 M).	Germination (%).
Glucose	30
Acide gluconique	2
Glucose-1 phosphate	1
Glucose-6 phosphate	23
Fructose-6 phosphate	14
Fructose-1.6 diphosphate	15
Acide-3 phosphoglycérique	2
Acide pyruvique	1
Glucose + NaF	59
Témoin	2

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Micheline Rousseau.

(2) B. D. Church et H. Halvorson, *J. Bact.*, 73, 1957, p. 470.

(3) H. Halvorson et B. D. Church, *J. Appl. Bact.*, 20, 1957, p. 359.

(4) J. Hermier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3298.

(5) M. Kunitz et M. R. Mc Donald, *J. Gen. Physiol.*, 1946, p. 393.
(6) J. F. Powell, *J. Gen. Microbiol.*, 4, 1950, p. 330.

(*Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

CANCÉROLOGIE. — *Action sur la leucémogenèse des souris AkR de très faibles doses* (5 r) *de rayons* X, *reçues à la naissance.* Note de MM. **Georges Rudali** et **Jean Reverdy**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'irradiation à la dose de 5 r, de nouveau-nés AkR âgés de 12 à 18 h abrège notablement la latence des leucoses spontanées.

Si l'on irradie des souriceaux AkR âgés de quelques heures, avec des doses uniques de 50-500 r, on modifie chez les survivants à ce traitement, les caractères de la leucémogenèse (1).

Les souris AkR de notre élevage développent spontanément une forte proportion de leucoses lymphoïdes. Toutefois, la fréquence et la latence de l'affection varient selon les sexes : 84 % des femelles présentent celle-là à l'âge de 223 jours en moyenne, tandis que les mâles n'en sont atteints que dans 60 % des cas et à l'âge moyen de 289 jours.

Dans les expériences de Reverdy et coll. (1) il a été montré qu'une irradiation unique de 50, 100 ou 200 r, administrée à des nouveau-nés AkR, ne modifie pas la leucémogenèse chez les femelles. Chez les mâles, en revanche, une dose aussi faible que 50 r est suffisante pour abréger la latence moyenne.

Il a donc paru souhaitable de rechercher l'action de doses encore plus faibles de rayons X sur des animaux de cette lignée. La dose de 5 r nous a semblé d'autant plus intéressante que, d'après Stewart et coll. (2), l'examen radiologique de l'abdomen des femmes enceintes, prédispose les enfants issus de ces grossesses aux leucémies. Ces auteurs ne précisèrent pas dans leur communication les doses approximatives reçues par les fœtus au cours de ces irradiations. Mais il est connu qu'elles sont susceptibles de varier considérablement, surtout selon le type de l'appareil utilisé. Néanmoins, Ritter et coll. (3) estiment que la dose reçue par le fœtus au cours d'examens fluoroscopiques atteint souvent 3 r.

Nos expériences ont porté sur un total de 186 souris nouveau-nées AkR appartenant à 38 portées. Leur âge au moment de l'irradiation fut de 12 à 18 h au plus. Parmi ces 186 souriceaux, 112 seulement furent irradiés. Les 74 autres, frères et sœurs des précédents et considérés comme témoins, furent simplement éloignés de leurs mères respectives, pendant la même durée que les irradiés. Cette précaution, concernant les témoins, nous a

paru nécessaire pour préciser la mortalité due au seul facteur de l'irradiation, en éliminant comme cause d'erreur possible le facteur « refroidissement » des souriceaux. Les observations concernant cette mortalité infantile seront rapportées ultérieurement.

La technique d'irradiation fut celle utilisée par Reverdy et coll. (1); la durée d'irradiation fut de 3 s. Les différentes manipulations, depuis le moment d'éloignement des nouveau-nés de leurs mères jusqu'à leur retour au nid, requérait en général 10 à 15 min.

Des 112 souriceaux irradiés 42 seulement, 20 mâles et 22 femelles, vécurent plus de 175 jours. Parmi les 74 témoins, 37 atteignirent cet âge.

Leucémogénèse chez des Souris AkR irradiées à la naissance avec 5 r.

Traitement.	Sexe.	Nombre de survivants à 175 jours.	Nombre de leucoses.	Fréquence leucoses (%).	Latence moyenne (leucoses en jours).
Irradiation avec 5 r	♂	20	10	50	278
	♀	22	19	86	258
Témoins non irradiés	♂	26	11	42	334
	♀	15	11	73	257

La leucémogenèse chez ces animaux est montrée dans le tableau ci-dessus. Il ressort des résultats obtenus que l'apparition est sensiblement plus précoce chez les mâles irradiés que chez les témoins du même sexe. La valeur significative de ce raccourcissement de la latence a été vérifiée d'après les tables de Student ($p < 0{,}01$).

En revanche [et comme on devait s'y attendre d'après les résultats de Reverdy et coll. (1)], les femelles restèrent indifférentes à de telles doses.

Ces recherches montrent, sur le plan expérimental, que des doses extrêmement faibles de rayons X, sont capables de modifier la leucémogenèse chez des sujets génétiquement prédisposés.

(1) J. Reverdy, G. Rudali, J. F. Duplan et R. Latarjet, *Le Sang*, 29, 1958 (sous presse).

(2) A. Stewart, J. Webb, D. Giles et D. Hewitt, *Lancet*, 271, 1956, p. 447.

(3) V. W. Ritter, S. R. Warren Jr et E. P. Pendergrass, *Radiology*, 59, 1952, p. 238.

(*Laboratoire de Génétique de la Fondation Curie et de l'Institut du Radium.*)

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Après discussion, l'Académie des Sciences adopte les suggestions suivantes du **Comité consultatif du langage scientifique** :

1. Les mots *maximum, minimum* sont à employer de préférence comme substantifs

masculins. Dans ce cas ils prennent un *s* au pluriel. On écrira ... *des maximums*, ... *des minimums*.

Maximum et *minimum* ne doivent pas être utilisés comme adjectifs. Dans ce cas on doit utiliser les mots *maximal* et *minimal*. (*Maximal, Minimal*, adjectifs masculins, au pluriel; *maximaux, minimaux*, au féminin, *maximale, minimale, maximales, minimales*). On écrira donc « Les *maximums* atteints par la température dans les journées... » ou « Les températures *maximales* atteintes au cours des journées... ».

2. D'une façon générale, les termes d'origine latine entrés dans l'usage courant de la langue française doivent suivre les règles de la grammaire française.

Il est recommandé d'écrire :

Optimum (substantif masculin), au pluriel *optimums*.

L'adjectif correspondant est *optimal* (*optimal, optimaux, optimale, optimales*).

Extrémum (substantif masculin), au pluriel *extrémums*.

Adjectif correspondant : *extrémal* (*extrémal, extrémaux, extrémale, extrémales*).

3. L'abréviation *p. p. m.* ne doit pas être utilisée pour remplacer l'expression *parties par million*. Il faut écrire soit *millionième*, soit 10^{-6}.

4. Le terme *parution* ne doit pas être utilisé pour désigner la mise effective à la disposition du public d'un livre ou d'une publication. L'emploi de l'expression *sortie des presses* est conseillé lorsque la date de mise à la disposition du public ne coïncide pas avec la date de publication portée par l'Ouvrage.

5. Les sens des termes *bibliographie* et *littérature* ne doivent pas être confondus. La *littérature* relative à une science déterminée est l'ensemble des textes relatifs à cette science sans référence particulière à certains d'entre eux. La *bibliographie* relative à un sujet déterminé est constituée par l'ensemble des textes ou des ouvrages expressément examinés ou signalés.

6. Les sens des mots *datage* et *datation* ne doivent pas être confondus : le *datage* est l'action de porter une date sur un document, tandis que la *datation* est l'action de déterminer ou d'attribuer une date. (La datation d'une couche géologique est l'attribution d'une date à cette couche).

7. Le mot *artefact* peut être utilisé dans les différentes sciences avec le sens général de structure ou phénomène d'origine artificielle ou accidentelle rencontré au cours d'une observation ou d'une expérience portant sur un phénomène naturel.

8. Il est recommandé en théorie des fonctions d'utiliser l'expression *valeur minimante* pour désigner la valeur de la variable pour laquelle une fonction est minimale.

9. Il est préférable d'écrire *champ self-consistant* ou *autoconsistant* plutôt que *self consistent* pour désigner le champ de force équivalant, pour l'un des constituants d'un ensemble d'éléments en interactions mutuelles, à l'action moyenne sur ce constituant des autres éléments de l'ensemble.

D'une façon générale, le mot anglais *self* doit être remplacé par le préfixe *auto-* toutes les fois que le mot formé avec self n'est pas introduit d'une façon définitive dans le langage courant.

10. L'emploi du mot *doper* est toléré dans la recherche des semi-conducteurs et dans quelques autres, lubrifiants, catalyse, ..., exclusivement avec le sens d'adjoindre en quantité minime une substance modifiant ou exaltant considérablement certaines propriétés.

L'opération correspondante est le *dopage*.

11. Il est recommandé en Physique nucléaire d'utiliser l'adjectif *fissile* plutôt que *fissible* pour caractériser un noyau atomique susceptible de subir la fission nucléaire.

12. Le terme *photodéplacement* doit être utilisé pour désigner le déplacement d'un atome d'un réseau cristallin sous l'action d'un rayonnement.

13. Pour les symboles d'orientation, les abréviations l'*E*, l'*O*, l'*W*, pour l'Est et l'Ouest, ne doivent pas être employées. On doit écrire : l'*Est*, l'*Ouest*.

14. Le terme *montinsule* (substantif féminin) doit être utilisé comme équivalent français du mot *Inselberg* pour désigner une zone de relief localisé se détachant nettement d'une plaine ou d'une région de relief uniforme à la façon d'une île sur la mer.

15. L'emploi du verbe *transgresser* ou de l'expression *discorder transgressivement* n'est pas admis en Géologie. La transgression désignant le phénomène par lequel une mer gagne ou s'avance sur une zone antérieurement hors de l'eau, il faut écrire *les couches ou les formations considérées sont transgressives*; *la formation* X *repose en discordance sur la formation* Y ou *la formation* X, *transgressive, est en discordance avec la formation* Y.

16. On doit utiliser l'expression *banc induré* au lieu de *hard ground* pour désigner une couche qui lors ou à la suite de son dépôt a acquis des qualités de dureté particulière.

17. Le mot *top* ne doit pas être utilisé notamment en géologie des recherches pétrolières pour désigner le sommet ou la clef de voûte d'un pli. Il faut remplacer le mot *top* par *sommet*.

18. Il est recommandé d'utiliser le mot *microbiurgie* et non pas *bio urgie* ou *biourgie* pour désigner l'ensemble des connaissances scientifiques et des techniques utilisant des microorganismes dans le but d'effectuer industriellement la transformation d'une matière première.

19. Il est attribué à l'avenir le *genre féminin* au mot *enzyme*, l'emploi de ce terme avec le genre masculin étant en contradiction avec toute la terminologie française correspondante qui dérive du terme diastase (féminin) dont l'emploi est actuellement abrogé.

20. L'abréviation *diéticien* du mot *diététicien* ne doit pas être utilisée.

La séance est levée à 17 h 10 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1959.

(*suite et fin*).

Extraits de *The Journal of Clinical Investigation*, vol. XXXIV, nº 3, 1955 : *The Fate of circulating lactic acid in the human lung*, by Avard M. Mitchell, André

COURNAND. Vol. XXXVII, nº 1, 1958 : *The effect of acetylcholine on the human pulmonary circulation under normal and hypoxic conditions*, by H. W. FRITTS jr, P. HARRIS, R. H. CLAUSS, J. E. ODELL, ANDRÉ COURNAND; 2 tirages à part 26,5 cm.

Ventilatory drive in Chronic pulmonary emphysema, by A. P. FISHMAN, P. SAMET, ANDRÉ COURNAND, in *The American Journal of Medicine*, vol. XIX, nº 4, 1955; 1 fasc. 27 cm.

The mysterious influence of unilateral pulmonary hypoxia upon the circulation in man, by ANDRÉ COURNAND, in *Acta Cardiologica*, t. X, fasc. 5, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Influence of acetylcholine on human pulmonary circulation under normal and Hypoxic conditions, by PETER HARRIS, HARRY W. FRITTS jr, ROY H. CLAUSS, JAMES E. ODELL, ANDRÉ COURNAND, in *Proceedings of the Society for Experimental biology and medicine*, vol. 93, 1956; 1 feuillet 26 cm.

Validité et valeur de différentes méthodes d'étude de l'hémodynamique dans ses rapports avec la chirurgie cardiaque, par ANDRÉ COURNAND, in *Bulletin de l'Académie royale de médecine de Belgique*, Ve série, tome XXI, nº 8, 1956. Bruxelles, Imprimerie médicale et scientifique, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

Pulmonary circulation. Its control in man, with same remarks on methodology, by ANDRÉ F. COURNAND, in *American Heart Journal*, St-Louis, vol. 54, nº 2, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.

Les prix Nobel en 1956. *Control of the pulmonary circulation in man with some remarks on methodology*, by ANDRÉ COURNAND. Stockholm, 1957; 1 fasc. 24,5 cm.

Allocution prononcée par le professeur ANDRÉ COURNAND, *Prix Nobel de médecine lors de la remise des insignes du* doctorat honoris causa *de l'Université de Strasbourg* 22 novembre 1957; 1 fasc. multicopié 28 cm.

Physiological principles in the management of pulmonary emphysema, by PETER HARRIS, ANDRÉ COURNAND, in *The british Journal of tuberculosis and diseases of the Chest*, 1957; 1 fasc. 25 cm.

Contrôle de la circulation pulmonaire chez l'homme normal, par ANDRÉ COURNAND, in *Revue française d'études cliniques et biologiques*, vol. III, nº 5, 1958; 1 fasc. 27 cm.

Normal respiratory and pulmonary circulatory functions, by ANDRÉ COURNAND, D. W. RICHARDS, in *The Respiratory System*, Part III, s. d.; 1 fasc. 23 cm.

The application of the fick principle to the measurement of pulmonary blood flow, by H. W. FRITTS, ANDRÉ COURNAND, in *Proceedings of the national Academy of Sciences*, vol. 44, nº 10, 1958; 1 tirage à part 25,5 cm.

A Ciba foundation Symposium on medical biology and Etruscan origins, by G. E. W. WOLSTENHOLME, CECILIA M. O'CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd, 1959; 1 vol. 21 cm.

Théorie thermodynamique condensée de l'élasticité linéaire, par MAURICE ROY; 1 fasc. 27 cm.

Luftfahrtforschung in Frankreich und ihre Perspektiven im Rahmen Europas, von MAURICE ROY, in *Arbeitsgemeinschaft für forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, Heft 69. Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Rapport sur la *Conférence internationale sur l'information scientifique*, organisée à Washington, du 16 au 21 novembre 1958, par PIERRE BRYGOO; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Subject and Author indexes, vol. 5-10, 1951-1956, by EVERETT J. H. HOFFMAN. Oak Ridge, Tenn., United States atomic energy Commission, s. d.; 1 vol. 26 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 MARS 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. LUCIEN PLANTEFOL signale à l'Académie la présence de M. PHILIP R. WHITE, actuellement Professeur d'échange à la Faculté des Sciences, chargé d'une série de conférences sur la biologie du cancer. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance [1].

(1) Séance du 12 janvier 1959.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Les systèmes différentiels périodiques. Propriétés ergodiques et stabilité des trajectoires.* Note (*) de M. ARNAUD DENJOY.

En l'absence de solutions périodiques, définition des écheveaux de trajectoires. Vérification du principe ergodique sur les écheveaux.

Je croyais close la série des Notes que j'ai affectées à l'étude des systèmes différentiels $dX/dz = F(z, X)$, où $X = (x, y)$ et F sont des vecteurs à deux composantes, F ayant la période 1 en x, y, z. Cependant, les résultats que j'ai publiés menant à des conclusions toutes proches et d'un certain intérêt, il me paraît utile de signaler ces dernières. Il sera manifeste que l'extension en est aisée aux systèmes où $X = (x_1, x_2, \ldots, x_{r-1})$ et F, de période 1 en les x_i et z, sont des vecteurs à $r - 1$ composantes, avec $r > 3$. Poursuivons notre exposé dans le cas de $r = 3$.

1. J'appellerai *écheveau* de trajectoires sur le tore S^3 de U^4, un continu Q^3 non réduit à un cycle, et tel que la trajectoire $T(M_0)$ de tout point M_0 de Q^3 est située et partout dense sur Q^3.

Q^3 est l'ensemble d'accumulation (au sens donné antérieurement à cette expression) de chacune des $T(M_0)$. Celle-ci est dense en elle-même (au sens

correspondant). Pour une trajectoire, posséder la stabilité à la Poisson ou être dense en elle-même, sont deux propriétés identiques. Toute trajectoire stable et non cyclique a pour ensemble d'accumulation un écheveau Q^3.

Deux écheveaux ne peuvent pas avoir un point commun sans coïncider. Car tous deux sont identiques à l'ensemble d'accumulation de la trajectoire d'un quelconque de leurs points communs.

La section de l'écheveau Q^3 par un tore méridien $C^2(z_0)$ de S^3 est un ensemble parfait, totalement discontinu, ou totalement continu, ou partiellement l'un et l'autre.

Rappelons que si $T(M'_0)$ est isolée, son ensemble d'accumulation, s'il ne renferme pas de cycle, contient un écheveau de trajectoires Q^3.

Un écheveau de trajectoires Q^3 *est soit identique à* S^3, *soit non dense sur* S^3.

En effet, soit I un point de S^3 étranger à Q^3, r sa distance euclidienne à Q^3, $\sigma^4(I, r)$ la sphère ouverte de U^4 ayant pour centre I et pour rayon r, $s^3(I, r)$ la section de σ^4 par S^3, enfin μ le point (ou l'un des points) de Q^3 dont la distance à I est r. L'ensemble des trajectoires $T(M''_0)$ des points M''_0 de $s^3(I, r)$ est ouvert sur S^3, étranger à Q^3, mais sa frontière contient $T(\mu)$. Celle-ci étant partout dense sur Q^3, tout point de Q^3 est frontière de Q^3 sur S^3; Q^3 est non dense sur S^3.

2. Voici un exemple d'écheveau Q^3 dont la trace $P^2(z_0, Q^3)$ sera elle-même l'écheveau Q^2 relatif à une équation différentielle à une inconnue. Nous faisons $z_0 = 0$. L'équation $dy/dx = A(x, y)$ déterminant l'échveau Q^2 sur le tore $C^2(0)$ méridien de S^3, sera définie par la construction de ses trajectoires $\tau(x_0, y_0)$ intégrantes, et celles-ci s'obtiendront par leurs images $\rho(x_0, y_0)$ dans le plan U^2 des xy; x est la longitude, y la latitude sur $C^2(0)$; $A(x, y)$ a la période 1 en x et y.

Donnons-nous le nombre irrationnel α et sur le cercle $c^1(0, 0)$, méridien $(x = 0)$ de $C^2(0)$, un ensemble parfait totalement discontinu J^1. Énumérons les intervalles contigus i_k de J^1 $(-\infty < k < \infty)$ de façon que l'ordre de rencontre de i_r, i_m, i_q sur $c^1(0, 0)$ soit le même que celui des points d'abscisse curvilignes $r\alpha$, $m\alpha$, $q\alpha$ sur un cercle de longueur 1 où l'origine est fixée (k, q, m, r sont des sentiers).

Transformons en lui-même $c^1(0, 0)$ par la substitution au point $(0, \eta_0)$ du point $(0, \eta_1)$; η_1 sera croissant en η_0 et $\eta_1 - \eta_0$ aura la période 1 en η_0. Si η_0 décrit l'arc-segment i_k, η_1 décrit l'arc-segment i_{k+1} et η_1 varie linéairement en η_0. Enfin, si $m < \alpha < m + 1$, pareillement $m < \eta_1 - \eta_0 < m + 1$. Par continuité, η_1 est défini aux points η_0 de seconde espèce de J^1. Le $(k-1)^{\text{ième}}$ itéré de $\eta_1(\eta_0)$, soit η_k est tel que $\eta_k - \eta_0$ et $k\alpha$ sont compris entre les mêmes entiers consécutifs m_k et $m_k + 1$.

Dans le plan U^2 des xy, J^1 est représenté par $j^1 = j^1_{0,0}$ sur le segment

$s_{0,0}$ $[x = 0, 0 \leq y \leq 1)$, puis par tous les translatés $j^1_{r,m}$ de $j^1_{0,0}$ selon (r, m). Leur réunion forme $\mathcal{J}^1$, image totale dans U^2 des points $(0, \eta_0)$ de J^1.

Définissons dans U^2 les lignes $\rho(x_0, y_0)$ et pour cela, sur le segment $0 \leq x \leq 1$ les arcs $\rho^1(\eta_0)$ des lignes $\rho(0, \eta_0)$. Nous joignons rectilignement d'abord le point $(0, \eta_0)$ au point $(1, \eta_1)$. En normalisant ces traits, nous avons $\rho^1(\eta_0)$. Si η_0 décrit $s_{0,0}$, l'extrémité $(1, \eta_1)$ de $\rho^1(\eta_0)$ décrit $s_{1,0}$ $[x = 1, \eta_1(0) < y < \eta_1(0) + 1]$. Les $\rho^1(\eta_0)$ correspondants suffisent à déterminer la totalité de $\rho(0, \eta_0)$ et à définir l'équation $dy/dx = A(x, y)$. Soit $\varphi^2_{0,0}$ cette famille d'arcs. Les translatés $\varphi^2_{r,m}$ de $\varphi^2_{0,0}$ par tous les couples (r, m) couvrent la totalité de U^2.

L'arc $\rho^k(\eta_0)$ constituant $\rho(0, \eta_0)$ sur le segment $(k \leq x \leq k+1)$ est le translaté par (k, m_k) ou (k, m_k+1) de $\rho^1(\eta_k)$ si $\eta_k = \eta_k(\eta_0)$. Si η_0 décrit $s_{0,0}$, l'origine de l'arc $\rho^k(\eta_0)$ décrit le segment

$$[x = k, \eta_k(0) \leq y \leq \eta_k(0) + 1].$$

Les translatées $\rho_{r,m}(0, \eta_0)$ de $\rho(0, \eta_0)$ par (r, m) donnent l'image dans U^2 de la trajectoire de $C^2(0)$ prenant naissance àu point $(r, \eta_0 + m)$, géométriquement identique à $(0, \eta_0)$. D'autre part, si $\eta_k = \eta_k(\eta_0)$, la trajectoire $\tau(0, \eta_k)$ est encore la même ligne. Toutes les lignes $\rho_{r,m}(0, \eta_k)$ représentent dans U^2 la même trajectoire $\tau(0, \eta_0)$ de $C^2(0)$. Soit $\Sigma(\eta_0) \equiv \Sigma(\eta_k)$ l'ensemble de ces représentations dans U^2.

Si η_0 est étranger à J^1, toutes les lignes composant $\Sigma(\eta_0)$ sont isolées des autres. Si η_0 est sur J^1, $\Sigma(\eta_0)$ est partout dense sur $\mathcal{J}^1$. Les $\tau(0, \eta_0)$ correspondantes forment l'écheveau Q^2; Q^2 s'enroule indéfiniment autour de l'axe non transverse $Z^2(0)$ de $C^2(0)$ et indéfiniment autour du cercle central moyen $X^2(0)$ de $C^2(0)$. Dans U^2, soit $\Sigma(J^1)$ la réunion des mêmes lignes toutes disjointes $\rho(0, \eta_0)$, indéfinies dans les deux sens, de pente moyenne α, séparées par les bandes composées des $\Sigma(\eta_0)$ relatifs aux points $(0, \eta_0)$ étrangers à Jr. $\Sigma(J^1)$ est l'image de Q^2 dans U^2.

La partie de $\Sigma(J^1)$ située dans le carré G_0 $[0 \leq (x \text{ et } y) < 1$ de U^2 est composée de stries sur lesquelles x ne cesse de croître (y aurait pu osciller). Quand une strie atteint un côté de G_0, l'une des coordonnées atteignant la valeur 1 (ou la valeur 0 pour y), le trait repart du côté opposé, l'autre coordonnée n'ayant pas changé. Les stries, en infinité non dénombrable, formant un ensemble parfait non dense, laissent entre elles des bandes qui, atteignant un côté de G_0 sur un intervalle, repartent du côté opposé par l'intervalle égal, ayant les mêmes coordonnées de l'autre sorte.

2 *b*. Nous avons pour tout point $N_0(x_0, y_0)$ de G_0 la ligne $\rho(x_0, y_0)$ passant en ce point. Nous définissons comme il suit les trajectoires de l'équation $dX/dz = F(z, X)$ pour laquelle Q^2 sera la trace $P^2(0, Q^3)$ sur $C^2(0)$ de l'unique écheveau Q^3 de ses trajectoires.

Soit β un nombre irrationnel linéairement indépendant de α. Sur

$\rho(x_0, y_0)$ soit y_1 l'ordonnée du point d'abscisse $x_0 + \beta$, et N_1 le point $(x_0 + \beta, y_1, 1)$. Relions N_0 à N_1 rectilignement, puis normalement. Nous avons l'arc $t^1(N_0)$. L'ensemble de ces arcs définit l'équation $dX/dz = F$.

Les points de rencontre dans U^0 de $t(N_0)$ avec le plan $z = n$ ont pour coordonnées $x = x_0 + \beta n$ et y_n, si le point $(x_0 + n\beta, y_n)$ est sur $\rho(x_0, y_0)$. Si les trajectoires $\tau(x_0, y_0)$ étaient des hélices du tore $C^2(0)$, y_n serait $y + \alpha\beta n$. Et si α et $\alpha\beta$ sont linéairement indépendants, les points dont les coordonnées x et y sont les parties fractionnaires de $x_0 + n\beta$ et $y_0 + n\alpha\beta$ sont partout denses sur le carré $[0 \leqq (x \text{ et } y) \leqq 1]$. Pour passer de ce cas à celui de Q^2 non dense sur $C^2(0)$, on fend ce tore suivant une trajectoire particulière $\tau(0, \eta_0)$, on écarte les bords de la fente, ce qui donne la bande de $C^2(0)$ complémentaire de Q^2. Dans cette opération, on ne change pas les méridiens $c^1(0, x)$ $(z = 0)$, ni sur chacun d'eux l'ordre mutuel des points déplacés. Dès lors, si $M_0(x_0, y_0, 0)$ est sur Q^2, la trajectoire $T(M_0)$ sur S^3 traverse $C^2(0)$ aux points M_n situés et partout denses sur Q^2, et $T(M_0)$ a pour ensemble d'accumulation Q^3 réunissant les trajectoires $T(M_0)$ des points de Q^2. Au contraire, si M_0 est étranger à Q^2, la trajectoire $T(M_0)$ est isolée sur S^3, mais Q^3 est néanmoins son ensemble d'accumulation.

Nous avons décrit la configuration de l'image de Q^2 sur G_0 $[z = 0, 0 \leqq (x \text{ et } y \leqq 1]$; Q^2 est représenté dans U^3 par $\Sigma(J^1)$ pour $z = 0$ et par ses translatées $\Sigma_n(J^1)$ par $(0, 0, n)$ sur $z = n$.

Les trajectoires $T(M_0)$ si M_0 est dans G_0 changent G_0 en G_n dans le plan $z = n$, G_n étant limité par des contours congruents λ_n, λ'_n et μ_n, μ'_n. La configuration de G_n a pu se montrer extrêmement complexe dans des cas antérieurement étudiés (et où nous trouvions des trajectoires périodiques). Mais G_n découpera toujours dans $\Sigma_n(J^1)$ un ensemble où tout point de Q^2 aura un représentant et un seul, à moins d'être figuré par un couple congruent sur λ_n, λ'_n ou sur μ_n, μ'_n.

3. Q^3 est la réunion de ses sections $P^2(z, Q^3)$ par les tores $C^2(z)$. Les trajectoires issues de $P^2(z, Q^3)$ reproduisent périodiquement cet ensemble quand z s'accroît de 1. Désignons par $\Gamma^1(z_0)$ et $\Delta^1(z_0)$ des continus situés sur $C^2(z_0)$ et enlacés le premier avec $X^2(z_0)$, le second avec $Z^2(z_0)$. Nous dirons qu'un ensemble situé sur $C^2(z_0)$ est de l'espèce (ω) s'il contient un continu $\Gamma^1(z_0)$ et un continu $\Delta^1(z_0)$. Les trajectoires des points d'un tel ensemble déterminent sur chaque tore $C^2(z)$ un ensemble de même espèce (ω).

Premier cas. — Si, Q^3 étant un écheveau de trajectoires, le complémentaire de $P^2 = P^2(0, Q^3)$ sur $C^2(0)$ est de l'espèce (ω), les trajectoires de Q^3 vérifient le principe ergodique, et $N_0 N_n/n$ tendant vers un même vecteur $\vec{v}$, le vecteur $N_0 N_n - z\vec{v}$ est borné, indépendamment de z et de M_0 variant sur P^2, N_0 variant sur une image p^2 de P^2.

On peut remplacer Γ^1 (o), Δ^1 (o) par des lignes simples de C^2 (o) se coupant en un point unique. Leur complémentaire sur C^2 (o) forme une région analogue à un rectangle plan, contenant P^2 et représenté dans U^3 sur $z = 0$ par une sorte de quadrilatère G'_0 limité par des lignes congruentes l_0, l'_0 et m_0, m'_0; P^2 possède une image p^2 à l'intérieur de G'_0. Donc p^2 est à distance positive de ses translatés par $(r, m, 0)$ et de même les images de P^2 (z_0, Q^3) dans le plan $z = z_0$ de U^3 sont toutes disjointes. Il s'ensuit que si N_0 est sur p^2, N_n sera un translaté p^2_n de p^2 par (r, m, n). Soit d le diamètre de p^2. L'ensemble décrit dans le plan $z = n$ par l'extrémité du vecteur $N_0 N_n$ a un diamètre inférieur à $2d$. La conclusion est immédiate.

Le vecteur $(r_n/n, m_n/n, 1$ tend vers une limite $\vec{v}$ $(\alpha, \beta, 1)$; α et β peuvent-ils être tous deux rationnels.

Il peut y avoir plusieurs écheveaux Q^3_k, une infinité. Si tous sont de la même nature, le complémentaire de chacun d'eux étant de l'espèce (ω), les topologues cartésiens montreront sans doute aisément que $C^2(0) - \Sigma Q^3_k$ est aussi de l'espèce (ω). C'est le cas de l'existence de deux couples Γ^1 (o), Δ^1 (o) d'où partent uniquement des trajectoires instables. Le complémentaire contiendra uniquement des écheveaux du premier type examiné. Le vecteur $\vec{v}_k$ ne sera pas nécessairement le même pour tous, et les trajectoires instables pourront ne pas satisfaire au principe ergodique. Ces écheveaux rappelleront certaines possibilités des solutions périodiques.

Second cas. — Un écheveau principal (nécessairement unique) Q_3 est de l'espèce (ω).

Pour que les trajectoires de Q_3 vérifient le principe ergodique il n'est pas nécessaire que l'ensemble décrit par N_n sur le plan $z = n$ quand N_0 parcourt une image p^2 de P^2, ait un diamètre borné. Il suffit que ce diamètre soit $o(n)$ (moins croissant que n). Je crois, sans l'avoir démontré, que l'obligation pour les points M_n de $T(M_0)$, si M_0 est sur P^2, de se rapprocher successivement et indéfiniment de tout point de P^2, [$M_n(M_0)$ étant continu et sans point double] empêche le diamètre de p^2_n de rester supérieur à an, $a > 0$ étant indépendant de n. Dès lors, le principe ergodique serait vérifié par les trajectoires de Q^3 (toutes stables). Les trajectoires étrangères à Q^3 formeraient des écheveaux secondaires rentrant dans le premier cas. Mais le vecteur limite $\vec{v}$ serait nécessairement le même que pour l'écheveau principal. Et toutes les trajectoires instables elles aussi, vérifieraient le principe ergodique. Le diamètre de G_n serait $o(n)$.

Troisième cas. — Un écheveau Q^2 contient un Γ^1 (o), mais nul Δ^1 (o) (ou l'inverse). Aucun écheveau, aucun complémentaire d'écheveau ne peut contenir de Δ^1 (o), mais d'autres écheveaux peuvent renfermer des Γ^1 (o).

Si notre dernière conjecture est fondée, il y aurait ergodicité éventuellement particulière, sur chaque écheveau de cette espèce.

Tels sont les trois groupes de circonstances possibles, en l'absence de solutions périodiques. Il conviendra de construire des exemples pour confirmer ou pour infirmer les possibilités envisagées, les hypothèses avancées au cours de cette étude.

(*) Séance du 23 février 1959.

HYDRAULIQUE. — *Étude expérimentale des manœuvres rythmiques dans une cheminée d'équilibre déversante.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jacques Dat**.

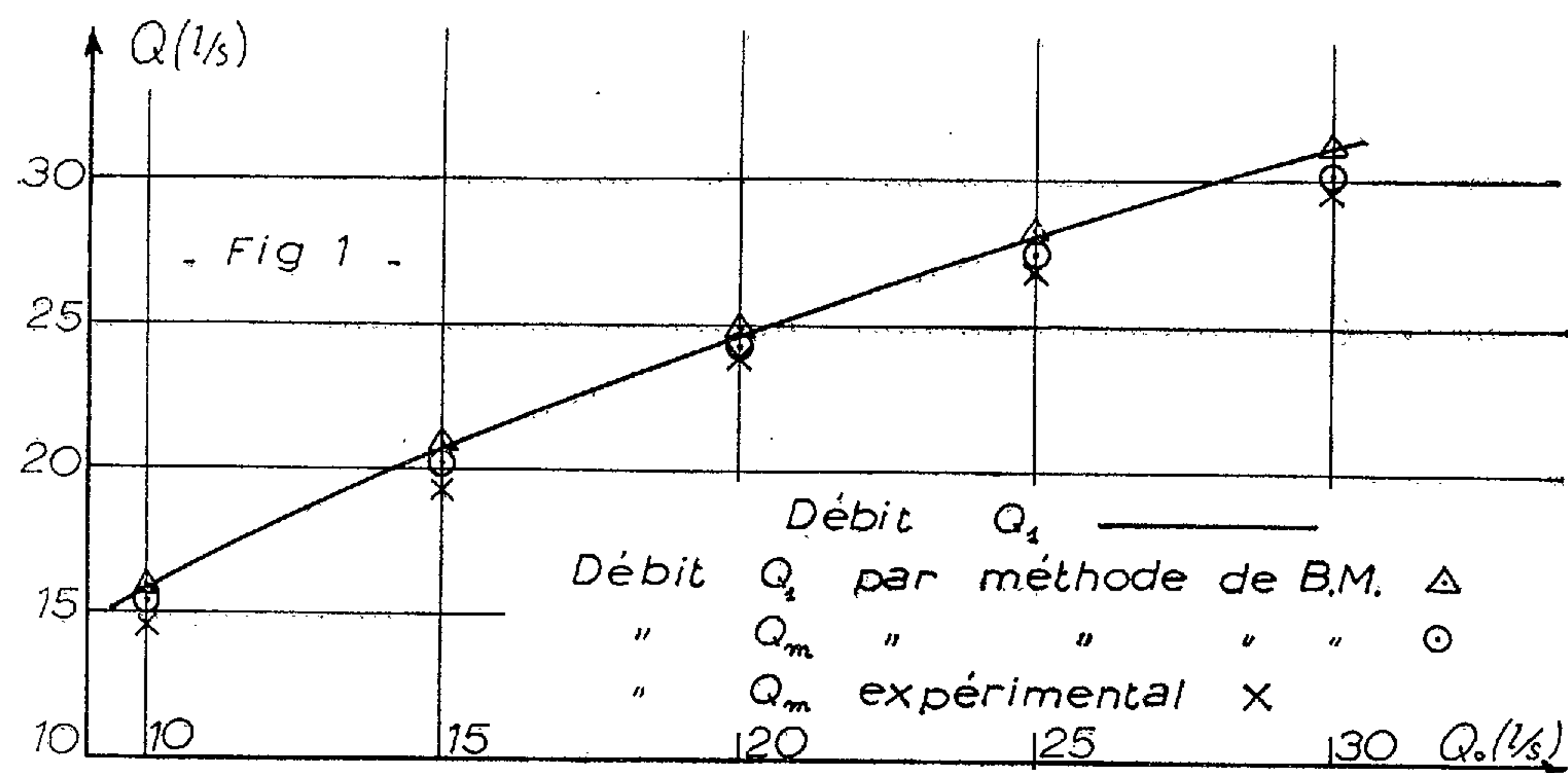
Les résultats théoriques concernant les oscillations dues aux manœuvres rythmiques dans les cheminées d'équilibre déversantes sont en bon accord avec l'expérience.

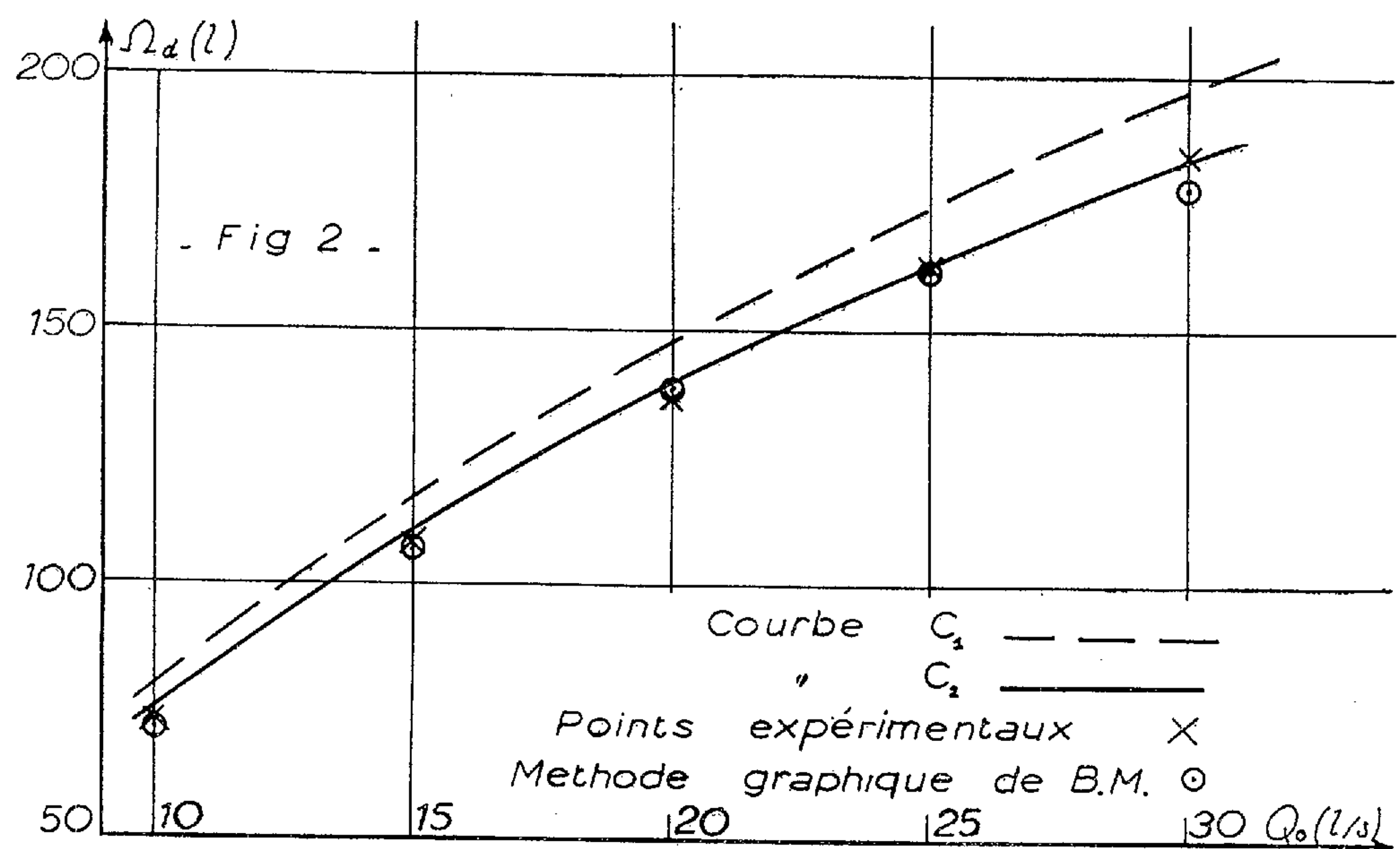
Dans un travail antérieur ([1]), l'un de nous a indiqué une méthode théorique permettant d'étudier les manœuvres rythmiques les plus dangereuses, c'est-à-dire celles qui provoquent le déversement maximum, dans le cas des cheminées d'équilibre de section constante, à seuil déversant de longueur pratiquement infinie, en tenant compte des pertes de charge et des variations de la hauteur de chute consécutives à l'oscillation du plan d'eau.

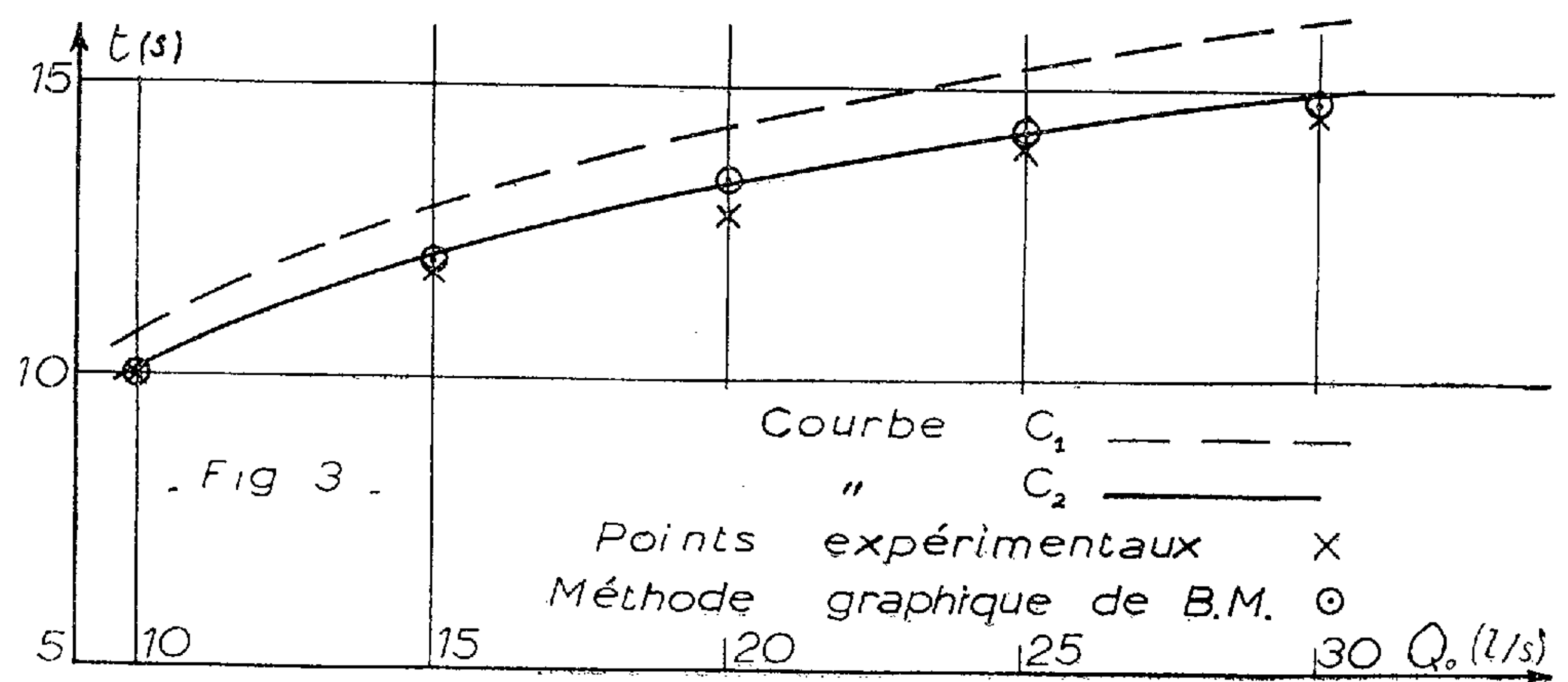
Les expériences relatées dans la présente Note ont pour but de vérifier le degré d'approximation obtenu par cette méthode, dans le cas où les manœuvres d'ouverture et fermeture agissent sur un orifice de section constante.

Pratiquement, la longueur du seuil n'est jamais infinie, et par analogie avec notre étude concernant le déversement consécutif à une fermeture totale instantanée ([2]), nous avons considéré deux hypothèses. Dans l'hypothèse I (seuil de longueur infinie) le plan d'eau dans la cheminée demeure pendant tout le déversement à la cote A du seuil au-dessus du niveau statique; dans l'hypothèse II, nous le supposons fixé à la cote $A + 0{,}5\,h_1$, h_1 désignant la charge nécessaire au déversement du débit Q_1 qui arrive dans la chambre à l'instant où le plan d'eau atteint le seuil déversant ($Z = A$).

Rappelons la succession de manœuvre considérée. A la fin du déversement, le plan d'eau descend dans la cheminée : on effectue une ouverture totale et pratiquement instantanée de l'orifice quand le plan d'eau atteint sa vitesse maximum en valeur absolue; la descente se trouve notablement amplifiée et lors de la remontée consécutive, on effectue une fermeture brusque au moment où le plan d'eau atteint sa vitesse maximum.


Q(l/s)
30
25
20
15
10
- Fig 1 -
Débit Q₁
Débit Q₁ par méthode de B.M. △
" Qm " " " " ⊙
" Qm expérimental ×
10
15
20
25
30 Q₀(l/s)


Ωd (l)
200
150
100
50
- Fig 2 -
Courbe C₁
" C₂
Points expérimentaux ×
Methode graphique de B.M. ⊙
10
15
20
25
30 Q₀(l/s)


t (s)
15
10
5
- Fig 3 -
Courbe C₁
" C₂
Points expérimentaux ×
Méthode graphique de B.M. ⊙
10
15
20
25
30 Q₀(l/s)

L'étude expérimentale a été faite pour trois valeurs différentes de la valeur A du seuil déversant au-dessus du niveau statique,

$$A = 8{,}85 \text{ cm}, \quad 13{,}6 \text{ cm}, \quad 18{,}65 \text{ cm}.$$

Pour chacune d'elles, les manœuvres rythmiques ont été effectuées pour les cinq valeurs suivantes du débit de régime permanent Q_0 de l'orifice,

$$Q_0 = 10, \quad 15, \quad 20, \quad 25, \quad 30 \text{ l/s}.$$

Les déplacements du plan d'eau sont enregistrés électriquement au moyen d'un appareil étudié par l'un de nous ([3]), celui-ci permet également de repérer la position du plan d'eau correspondant au maximum de la vitesse et d'effectuer ainsi les diverses manœuvres au moment voulu. Le volume total déversé Ω_d est recueilli dans un récipient de grande capacité et déterminé par pesée.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux à ceux que fournit la méthode théorique et également aux valeurs obtenues en appliquant la méthode graphique de MM. Bouvard et Molbert ([4]). Les résultats obtenus sont de même sens pour les trois valeurs de A étudiées : dans cette Note nous nous limitons au cas du seuil déversant $A = 13{,}6$ cm.

Sur la figure 1, la courbe des valeurs théoriques du débit Q_1 sur laquelle se placent les valeurs de Q_1 obtenues à l'aide de la méthode graphique, passe légèrement au-dessus des points donnant le débit déversant maximum Q_m déterminé graphiquement ou mesuré expérimentalement. Le débit Q_m expérimental résulte de l'enregistrement de la charge maximum atteinte au-dessus du seuil et d'un étalonnage préalable du déversoir en débit permanent.

Sur la figure 2, les deux courbes C_1 et C_2 d'abscisse Q_0 et d'ordonnée Ω_d ont été calculées au moyen de la méthode théorique avec l'hypothèse I pour C_1 et l'hypothèse II pour C_2 : les points expérimentaux se placent au-dessous des deux courbes, très près de la courbe C_2. On peut en conclure que les valeurs calculées correspondent à une erreur qui est toujours dans le sens de la sécurité et qui est beaucoup plus faible dans le cas de l'hypothèse II.

La figure 3 donne des résultats analogues en ce qui concerne le temps de déversement t_d.

Sur les figures 2 et 3, nous avons également indiqué les résultats fournis par la méthode graphique.

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) L. Escande, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 501.

([2]) L. Escande et J. Dat, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 989.

([3]) J. Nougaro, J. Dat et G. Giralt, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 30.

([4]) *La Houille blanche*, septembre-octobre 1950, p. 535.

PHYSIOLOGIE. — *Action favorisante d'extraits embryonnaires de bovidés sur l'hypertrophie compensatrice du foie et du rein chez le Rat blanc.* Note de MM. **Léon Binet**, **François Bourlière** et **Robert Molimard**.

Les travaux de Carrel ont montré que certains extraits embryonnaires étaient capables d'exercer une action favorisante sur la croissance des cellules en culture.

Nous avons pensé que de tels extraits avaient peut-être le pouvoir de modifier le potentiel de régénération cellulaire chez l'animal entier.

L'hépatectomie partielle et la néphrectomie unilatérale chez le Rat sont suivies d'une hypertrophie compensatrice extrêmement rapide du parenchyme restant, et nous ont paru pouvoir constituer une technique intéressante pour l'étude de l'action *in vivo* des extraits d'embryons.

Matériel et méthodes. — Les rats que nous avons utilisés étaient de souche Wistar-Commentry, et provenaient de l'élevage du Laboratoire.

Chaque expérience a été réalisée avec des rats de même âge, tirés au sort et répartis dans les groupes d'animaux témoins ou traités après l'intervention. Nous avons utilisé dans chaque expérience un groupe d'animaux témoins, car il existe, dans les résultats de l'hypertrophie entre des séries différentes, des fluctuations que nous n'avons pu rattacher à aucun facteur précis ([1]).

Les rats ont été gardés à température constante pendant toute la durée de l'expérience, car les variations thermiques, dans la mesure où elles entraînent des variations de l'ingestion protidique, peuvent modifier le taux de l'hypertrophie rénale ([6]).

La nourriture a été constituée des biscuits standard équilibrés du Laboratoire, et a été fournie *ad libitum*, de même que la boisson.

Nous avons étudié l'effet sur la régénération hépatique et rénale, des injections de trois extraits embryonnaires lyophilisés injectables.

L'extrait A était préparé selon la technique de A. Fisher ([3]) et contenait donc essentiellement les nucléoprotéines de la pulpe d'embryons.

L'extrait B était obtenu par des précipitations successives de la pulpe d'embryons par l'acétate d'ammoniaque.

L'extrait C était préparé selon la technique décrite par C. Jeramec-Tchernia ([4]). Il s'agit donc d'un extrait total hydrosoluble de la pulpe d'embryons.

Ces extraits ont été injectés suivant les séries par voie sous-cutanée ou intrapéritonéale, quotidiennement, depuis l'intervention jusqu'à la veille du sacrifice.

Les doses que nous indiquerons sont exprimées en grammes de pulpe d'embryons frais par rat et par jour.

Technique. — La néphrectomie unilatérale a été réalisée par ablation du rein droit par voie postérolatérale, après anesthésie à l'éther. [Mac Kay et coll. ([5]), Dejours ([6])].

Les reins, débarrassés de leur capsule et de leur sang par expression à l'aide de papier filtre, ont été pesés dans des boîtes tarées rodées, puis mis à dessécher pendant 5 jours à l'étuve à 100° C pour détermination du poids sec.

Les animaux ont été sacrifiés par décapitation 28 jours après l'intervention. Le rein gauche a été alors prélevé et pesé dans les mêmes conditions.

L'hypertrophie a été exprimée à partir du poids sec par la formule suivante :

$$\text{H}\,\% = \frac{\dfrac{\text{Poids du rein gauche}}{\text{Poids du rat au sacrifice}} - \dfrac{\text{Poids du rein droit}}{\text{Poids du rat à l'intervention}}}{\dfrac{\text{Poids du rein droit}}{\text{Poids du rat à l'intervention}}} \times 100.$$

Nous avons adopté ce mode d'expression pour tenir compte des variations pondérales de l'animal entier au cours de la période de régénération.

L'hépatectomie partielle a été réalisée selon la technique de Higgins et Anderson ([7]). Après anesthésie à l'éther et laparotomie médiane, les lobes moyen et gauche du foie sont excisés par section au ras d'une simple ligature au catgut prenant leurs pédicules en bloc. 10 000 unités de pénicilline sont laissées dans le péritoine avant la fermeture de la paroi.

Les animaux sont sacrifiés par décapitation 14 jours plus tard, et le lobe droit hypertrophié est alors prélevé.

Les lobes hépatiques, exprimés de leur sang à l'aide de papier filtre, sont ensuite pesés dans des boîtes tarées rodées, puis mis à dessécher à l'étuve à 100° C pendant 5 jours pour la détermination du poids sec.

L'hypertrophie a été exprimée à partir du poids sec par la formule suivante :

$$\text{H}\,\% = \frac{\text{Poids du foie au sacrifice} \times 100}{\text{Poids des lobes excisés} \times 1,53} \times \frac{\text{Poids du rat à l'intervention}}{\text{Poids du rat au sacrifice}}.$$

Nous avons adopté cette formule qui tient compte des variations pondérales de l'animal entier au cours de la période de régénération. Le pourcentage ainsi obtenu est donc celui de la récupération de la masse hépatique idéale qu'aurait dû avoir l'animal au 14e jour, en fonction de son poids et du poids des lobes excisés.

Dans une étude précédente ([1]), nous avons calculé le rapport unissant le poids des lobes moyen et gauche au poids du lobe droit chez l'animal normal, qui est tel que

$$\text{lobe droit} = \text{lobes excisés} \times 0,53.$$

En l'absence de toute régénération, le lobe droit représente donc 34,64 % de la masse hépatique totale.

Nous avons fait suivre les moyennes observées dans chaque groupe par la déviation standard de la moyenne.

La probabilité statistique d'écart entre deux moyennes a été appréciée par le test de t de Student.

Résultats. — Les résultats des expériences où nous avons étudié l'action des extraits A et B sur l'hypertrophie rénale compensatrice sont donnés dans le tableau suivant :

Exp.	T (°C).	n.	Age (mois).	Poids (g).	Sujets.	Traitement.	Voie.	H (%).	Var. (%).	p.
1.......	26	17	3	200	9 témoins	0,5 cm³ eau distillée	S/C	19,00 ± 2,11	+56	Significatif
					8 traités	Id. + 0,25 g extrait A		29,60 ± 3,15		$p < 0{,}02$
2.......	30	18	3,5	200	9 témoins	0,5 cm³ eau distillée	S/C	19,20 ± 2,18	+34	Non significatif
					9 traités	Id. + 0,25 g extrait A, puis B, après la 8e injec.		24,90 ± 2,26		$p < 0{,}09$
3.......	30	40	28	350	20 témoins	0,5 cm³ eau distillée	S/C	14,20 ± 2,21	+25	Non significatif
					20 traités	Id. + 0,25 g extrait B		17,60 ± 2,97		$p < 0{,}40$
4.......	22	20	24	400	10 témoins	0,5 cm³ eau distillée	S/C	20,43 ± 1,90	+23	Non significatif
					10 traités	Id. + 0,25 g extrait B		25,12 ± 3,33		$p < 0{,}25$

Exp., numéro de l'expérience;
T (°C), température de l'animalerie;
n, nombre de rats utilisés;
S/C, injection sous-cutanée;
Var. (%), pourcentage de parenchyme néoformé chez les rats traités par rapport aux témoins $= \frac{(\text{H\% traités} - \text{H\% témoins}) \times 100}{\text{H\% témoins}}$;
p, probabilité (considérée comme significative si $< 0{,}05$).

Les résultats des expériences où nous avons étudié l'action des extraits A, B et C sur l'hypertrophie hépatique compensatrice sont donnés dans le tableau ci-après.

Ainsi l'extrait A s'est montré capable d'augmenter de manière statistiquement significative le taux d'hypertrophie hépatique et rénale. Dans une seule expérience, la probabilité a été « limite » ($p < 0{,}06$). Il est vrai que, dans ce cas, le nombre de rats restreint que nous avions utilisé augmentait les déviations statistiques. Par ailleurs, dans l'expérience n° 2, une modification de fabrication nous a amenés à changer d'extrait à notre insu en cours d'expérience. L'extrait B n'ayant, par la suite, fait preuve

d'aucune efficacité, on peut sans doute attribuer à l'extrait A la probabilité de $p < 0,09$ que nous avons retrouvé dans cette série expérimentale.

L'extrait B s'est montré entièrement inactif, tant sur la régénération hépatique que sur l'hypertrophie rénale compensatrice.

L'extrait C, administré à doses comparables, nous a donné dans les deux expériences où il a été étudié des valeurs moyennes de régénération hépatique supérieures à celles de témoins.

Exp.	n.	Age (mois).	Poids moyen (g).	Sujets.	Traitement.	Voie.	H (%).	Var. (%).	p.
1.......	14	26	400	6 témoins 8 traités	3 cm³ NaCl 9 ‰ Id. + 3 g extrait A	I. P.	89,47 ± 1,75 97,31 ± 2,90	+14,3	Non significatif de justesse $p < 0,06$
2.......	23	19	370	13 témoins 10 traités	3 cm³ NaCl 9 ‰ Id. + 3 g extrait A	I. P.	85,37 ± 2,05 97,10 ± 4,61	+23,2	Significatif $p < 0,02$
3.......	18	2,5	150	10 témoins 8 traités	1 cm³ NaCl 9 ‰ Id. + 1 g extrait A	I. P.	69,57 ± 1,34 79,90 ± 1,66	+29,3	Très significatif $p < 0,001$
4.......	16	15	300	8 témoins 8 traités	1 cm³ NaCl 9 ‰ Id. + 0,25 g extrait B	I. P.	87,87 ± 6,60 80,75 ± 3,79	−13,4	Non significatif $p < 0,50$
5.......	20	4	280	10 témoins 10 traités	1 cm³ NaCl 9 ‰ Id. + 0,30 g extrait C	S/C	77,47 ± 0,91 80,13 ± 1,78	+ 6,2	Non significatif $p < 0,15$
6.......	20	3	240	10 témoins 10 traités	2 cm³ NaCl 9 ‰ Id. + 2 g extrait C	I. P.	80,92 ± 0,91 83,41 ± 1,84	+ 5,9	Non significatif $p < 0,15$

Exp., numéro de l'expérience;
n, nombre de rats utilisés;
S/C, injection sous-cutanée;
I. P., injection intrapéritonéale;
Var. (%), parenchyme néoformé (en pourcentage) chez les rats traités par rapport aux témoins $= \frac{(\text{H\% traités} - \text{H\% témoins}) \times 100}{\text{H\% témoins} - 34,64\ \%}$;
p, probabilité (significative si $p < 0,05$).
Dans toutes ces expériences, la température de l'animalerie a été de 22° C.

Conclusion. — Nous avons observé des différences d'action nettes entre trois formes de préparation d'extraits embryonnaires lyophilisés injectables de bovidés, lorsque leur injection est faite au Rat blanc au cours de l'hypertrophie compensatrice du parenchyme restant qui suit l'hépatectomie partielle ou la néphrectomie unilatérale.

Nous ne pouvons actuellement formuler que des hypothèses quant aux causes de ces différences.

Tout au plus peut-on dire que l'extrait A, qui a fait preuve d'une effi-

cacité certaine, doit contenir à poids égal de pulpe d'embryons une plus grande proportion de nucléoprotéines, et est entièrement délipidé.

(1) F. BOURLIÈRE et R. MOLIMARD, *C. R. Soc. Biol.*, 7, n° 151, 1957, p. 1365.
(2) L. BINET, D. BARGETON et P. DEJOURS, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 923.
(3) A. FISHER, *Acta Physiol. Scand.*, 3, 1941-1942, p. 54.
(4) C. JERAMEC-TCHERNIA, *Ann. Biol. Clin.*, 16, 1958, p. 103.
(5) L. L. MAC KAY, E. M. MAC KAY et T. ADDIS, *J. Exper. Med.*, 56, 1932, p. 399.
(6) P. DEJOURS, *Thèse Médecine*, Paris, 1950.
(7) G. M. HIGGINS et R. M. ANDERSON, *Arch. Path.*, 12, 1931, p. 186.

(*Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris et Centre de Gérontologie Claude Bernard.*)

ASTRONOMIE. — *Observation de l'éclipse totale de Soleil du 12 octobre 1958.* Note de MM. **PIERRE D'ANGLEJAN-CHATILLON** et **ALEXANDRE DAUVILLIER**.

Les auteurs ont effectué l'observation visuelle, photographique et photométrique de cette éclipse. Couronne de maximum d'activité, très développée et très lumineuse, s'étendant jusqu'à plus de 8 rayons solaires.

Grâce au concours de la Marine nationale, nous avons pu observer cette éclipse dans l'atoll de Maupihaa (Polynésie française) de la nouvelle station météorologique (latitude : 16° 46′ S, longitude : 153°57′W, Gr.) mise à notre disposition par la Direction de la Météorologie à Papeete. Cette éclipse était d'autant plus importante qu'elle avait lieu pendant un maximum fort accusé de l'activité solaire et pendant l'Année Géophysique Internationale.

1. Les observations visuelles ont été faites au moyen d'un théodolite Wild T 2, de grossissement 28, le Soleil remplissant presque le champ de la lunette, ainsi qu'avec des jumelles marines (× 10) pendant la totalité. Le temps était donné par un chronomètre Jaeger dont l'état et la marche avaient été établis biquotidiennement les jours précédents et, finalement, le jour de l'éclipse, à 0800 et 1100 locales, sur le top horaire de Washington.

La probabilité d'observer l'éclipse dans les Iles sous le Vent à cette époque de l'année, était de 45 %. Mais le ciel, très pur durant les jours précédents, se couvrit pendant la nuit à la suite d'un fort orage. Au matin du 12, deux importants systèmes nuageux superposés : altocumuli venant de l'Ouest et volumineux nuages bas de mousson venant de l'Est, empêchèrent l'observation du premier contact. Celui-ci eut lieu entre 0835 et 0850, époques de deux éclaircies. Une autre plus prolongée, fit voir l'occultation de taches à 10 08 30, 10 09 00 et 10 09 47. Les instants des second et troisième contacts ont été observés à une fraction de seconde près, par le top donné à un aide lisant le chronomètre. Ces instants sont,

en temps universel de Greenwich :

2e contact : 20 16 36;

3e contact : 20 20 25;

soit une durée de 3 mn 49 s pour la totalité.

Le ciel se couvrit définitivement quelques minutes plus tard en empêchant l'observation du dernier contact.

L'observation de la totalité aux jumelles a montré une forte couronne de maximum, comportant une étoile à cinq branches un peu plus longues qu'un diamètre solaire. Le jet supérieur était recourbé vers l'Ouest, les autres étaient rectilignes. La couronne s'étendait à l'Est jusqu'à un rayon solaire. Trois protubérances étaient visibles au Nord, à l'Ouest et au Sud. Leur hauteur atteignait 1/20e à 1/30e du diamètre solaire. Elles étaient réunies par un arc chromosphérique rose très mince non visible à l'Est. Le Soleil était alors dans la constellation de la Vierge. Malgré la grande brillance du ciel éclipsé, trois étoiles étaient visibles, dont *Spica*.

2. Le Soleil se trouvant à 63° de hauteur, était favorablement placé pour la photographie de la couronne. Nous nous sommes particulièrement attachés à en rechercher l'étendue maxima. Il convient, pour cela, d'éliminer le voile résultant de la diffusion atmosphérique du bleu en utilisant des émulsions panchromatiques et des filtres. Nous avons utilisé des films Kodak Super XX de format 18 × 24 cm, avec filtre Wratten jaune coupant le spectre jusqu'à 5 500 Å. L'objectif de 1,20 m de distance focale et de 12 cm d'ouverture était disposé horizontalement, à l'abri du vent, devant un cœlostat à deux miroirs plans aluminiés.

Cet appareil nous avait déjà permis, en 1945, la cinématographie en couleurs, au Pic du Midi, du rayon vert et du rayon bleu-indigo crépusculaires.

Une première pose, prolongée jusqu'à 12 s, nous a donné la couronne interne s'étendant jusqu'à 5 rayons solaires. Pour aller plus loin, il est nécessaire d'éviter la solarisation du film par celle-ci. A cet effet, un écran transparent rouge coupant le spectre au-delà de 6 200 Å, d'un diamètre trois fois plus grand que l'image du disque solaire, fut disposé devant l'émulsion. Il transmet seulement 3 % de la lumière incidente. La seconde pose, prolongée durant 3 mn, a donné, par transmission, la couronne interne en rouge s'étendant jusqu'à 1,7 rayon solaire et, en dehors de l'écran, la couronne externe perceptible jusqu'à 8 rayons solaires. Ces clichés seront reproduits dans un autre Recueil.

3. Nous avons mesuré l'intensité globale de la couronne par photométrie photoélectrique, au moyen d'une cellule à vide à cathode de césium sur antimoine, sensible entre 3 000 et 6 600 Å, présentant un maximum à 4 800 Å. Elle alimentait directement un galvanomètre transportable à cadre tendu de Tinsley, de constante 2.10^{-10} A/mm à enregistrement

photographique. Le papier (13 × 30 cm) était déroulé en 15 mn par un mouvement d'horlogerie. Le boîtier orientable contenant la cellule a une ouverture de 20°. L'appareil étant beaucoup trop sensible, l'intensité lumineuse est réduite par l'adjonction de filtres neutres Wratten transmettant 10 %. Le galvanomètre étant shunté à sa période critique d'amortissement, conserve ainsi sa grande vitesse de réponse. L'appareil peut mesurer des intensités lumineuses s'étendant depuis celle du ciel éclipsé jusqu'à celle du Soleil.

La grandeur de l'éclipse étant de 1030/1000, l'intensité lumineuse mesurée a atteint 0,78 bougie-mètre, soit 2,8 fois l'éclairement produit par la Pleine Lune. C'est une valeur par excès, les nuages proches du Soleil étant illuminés par la couronne. Celle-ci étant fort étendue (5°) et brillante, le ciel éclipsé était aussi fort lumineux. Il était prévu d'en mesurer la brillance au zénith, mais la présence de ces nuages ne le permit pas.

4. Il était également prévu de cinématographier et de photométrer la lumière zodiacale, mais celle-ci ne fut que rarement observable durant les trois semaines de notre séjour, par suite d'une forte nébulosité crépusculaire. Des appareils spéciaux, étanches, adaptés aux régions tropicales, sont en construction et seront installés sous peu, à Tahiti, pour l'étude suivie de ce phénomène.

L'observation du champ électrique terrestre, qui était aisée durant les périodes d'insolation, ne fut pas possible durant l'éclipse, par suite du défaut d'isolement de l'électromètre. D'une façon générale, aux difficultés habituelles inhérentes aux pays tropicaux, s'ajoutèrent celles dues aux embruns marins provenant des forts brisants du récif corallien proche. Ceux-ci détruisaient rapidement l'isolement électrique et provoquaient la corrosion des instruments. Toutefois, l'aluminiure des miroirs ne fut pas altérée.

BIOSPÉOLOGIE. — *La reproduction du Protée* (Proteus anguinus *Laurenti*). Note (*) de MM. **Albert Vandel** et **Michel Bouillon**.

Le Protée, connu depuis longtemps dans son pays d'origine sous le nom d'« Olm », a été décrit en 1768 par Laurenti et dénommé *Proteus anguinus*. C'est le plus ancien animal cavernicole qui ait été observé. C'est aussi le seul Vertébré européen qu'on puisse tenir pour troglobie. Il peuple les eaux souterraines de la Vénétie julienne, de la Carniole, de la Croatie et de la Dalmatie ([1]). L'absence de pigmentation et la réduction de l'œil ont retenu depuis longtemps l'attention des naturalistes. J.-B. Lamarck cite déjà, dans la *Philosophie zoologique*, l'appareil oculaire régressé du Protée comme un exemple des effets résultant du non usage.

La reproduction du Protée a fait l'objet de plusieurs observations. F. E. Schulze [2] décrit avec soin la ponte et les œufs du Protée, mais il n'a point observé leur développement. Marie von Chauvin [3], [4] mentionne l'apparition et le développement de caractères sexuels secondaires au moment de la reproduction; elle observe la ponte émise par une femelle conservée en captivité depuis quatre ou cinq ans; mais, l'évolution des œufs s'arrêta dès les premiers stades du développement. Ernst Zeller [5], [6], enfin, obtint l'éclosion de deux larves (à partir d'une ponte de 76 œufs). Leur développement avait demandé 90 jours à la température de 16°. Ces observations semblaient mettre hors de doute l'existence d'une reproduction ovipare chez le Protée.

Ces conclusions étaient cependant controuvées par les naturalistes qui, à l'encontre des précédents, attribuaient au Protée une reproduction vivipare. Leur opinion se fonde tout d'abord sur le fameux protocole rédigé par Stratil, le 26 juin 1825, et publié par Michahelles, en 1831 [7]; puis, sur une observation occasionnelle de J. Nusbaum [8]; et, enfin, sur les expériences de Kammerer [9], exposées dans un volumineux Mémoire. Selon le biologiste autrichien, le Protée se reproduirait par oviparie lorsque la température de l'eau dépasse 15°, et par viviparie lorsque la température tombe au-dessous de 15°. Pour Kammerer, la viviparie correspond au mode de reproduction normal du Protée, dans son milieu naturel.

Dès la création du Laboratoire souterrain du Centre National de la Recherche Scientifique, l'un de nous s'est proposé d'installer un élevage de Protées dans la grotte-laboratoire, et de reprendre l'étude du mode de reproduction de ces Urodèles. Ce projet a pris corps lorsque nous avons disposé de 17 individus provenant de la Postojna Jama, et rapportés par M. Henri Coiffait, régisseur du Laboratoire souterrain, à l'occasion de deux séjours en Yougoslavie (1952 et 1953).

Les Protées ont été installés dans un bassin en ciment, alimenté par un courant continu d'eau de grotte. La température de l'eau est de 11°,5, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle qui règne dans les grottes de Carniole peuplées par les Protées (7-10°). Les Protées sont nourris régulièrement de Gammares et autres organismes recueillis dans un étang proche de Moulis. Placés dans de telles conditions, les Protées se sont maintenus en parfaite santé. Quelques femelles sont parvenues à maturité; et les grappes d'œufs renfermées dans les oviductes sont devenues nettement visibles à travers la peau transparente. A plusieurs reprises, des pontes ont été déposées sur les parois du bassin, mais, dans aucun cas, les œufs ne se sont développés.

C'est alors qu'instruits par l'expérience que nous avions acquise des cavernicoles et de leurs exigences, nous nous sommes efforcés d'améliorer les conditions d'élevage. Nous avons d'abord mis à la disposition des

Protées une masse importante d'argile de grotte; les Protées ont aussitôt creusé des galeries dans lesquelles ils sont demeurés enfouis, à l'exception du museau et de l'extrémité de la queue. Par la suite, des blocs de dolomie empruntés aux parois de la grotte ont été empilés dans le bassin d'élevage. Depuis lors, les Protées ont abandonné l'argile pour se loger dans les interstices séparant les blocs de pierre, retenus dans ces étroites fissures par un stéréotropisme très marqué.

Ainsi s'est trouvé finalement réalisé un ensemble de conditions qui ont permis, pour la première fois, d'obtenir la reproduction des Protées dans la grotte-laboratoire. Une femelle a pondu, entre le 20 et le 22 août 1958, 37 œufs qui ont été fixés à la face inférieure d'un gros bloc surplombant. Ces œufs sont conformes aux descriptions qui en ont été déjà données (2), (3), (4), (5), (6). Dès que la femelle se fut entièrement déchargée de sa ponte, *un mâle de grande taille s'est installé sous le bloc surplombant, montant la garde et interdisant l'accès du lieu aux autres Protées.* Une autre femelle a déposé une ponte entre le 10 et le 12 février 1959. Cette ponte est fixée à la face inférieure d'une pierre sous laquelle un mâle est venu se loyer.

Ce remarquable comportement est lié de toute évidence à la reproduction ovipare de ces Urodèles; il ne saurait exister chez une espèce vivipare. Un comportement analogue a été signalé chez deux autres Urodèles ovipares : *Cryptobranchus alleghaniensis* et *Megalobatrachus maximus*.

Le 4 octobre, la transformation des œufs en embryons est bien apparente. Le 31 octobre, les embryons sont allongés, repliés en demi-cercle ou en trois-quarts de cercle. Le 22 novembre, les embryons effectuent de brusques mouvements à l'intérieur de la coque de l'œuf; l'œil est bien visible. L'éclosion de la première larve a lieu le 30 décembre, tandis que la dernière est née le 24 janvier 1959. La durée de la vie embryonnaire est donc de 4-5 mois, durée exceptionnellement longue pour un Urodèle. Seul, l'embryon d'*Amphiuma means* exige quatre mois environ pour se développer. Quinze larves ont été obtenues; les autres œufs ne se sont pas développés (absence de fécondation ?).

Les Protées nouveau-nés mesurent 22 mm. Le ventre fait saillie, dilaté par une masse vitelline blanchâtre. La tête est courte, arrondie à son extrémité, très différente de celle de l'adulte. La bouche est franchement ventrale. Les branchies qui font saillie hors du repli operculaire sont de couleur rose; elles sont grandes, bien développées, au nombre de trois paires. Chacune d'elles est constituée d'une branche garnie de digitations à son bord inférieur. Le membre antérieur est bien développé; il se termine, comme celui de l'adulte, par trois doigts. Le membre postérieur est représenté par un court moignon. Une grande partie du corps est entourée par une nageoire impaire, continue, qui s'attache dorsalement au niveau du

membre antérieur, et qui s'arrête ventralement non loin du membre postérieur. Ces larves sont capables de nager, grâce à des mouvements ondulatoires qui rappellent la nage des têtards.

Les deux caractères les plus remarquables de la larve de Protée concernent l'œil et le système pigmentaire.

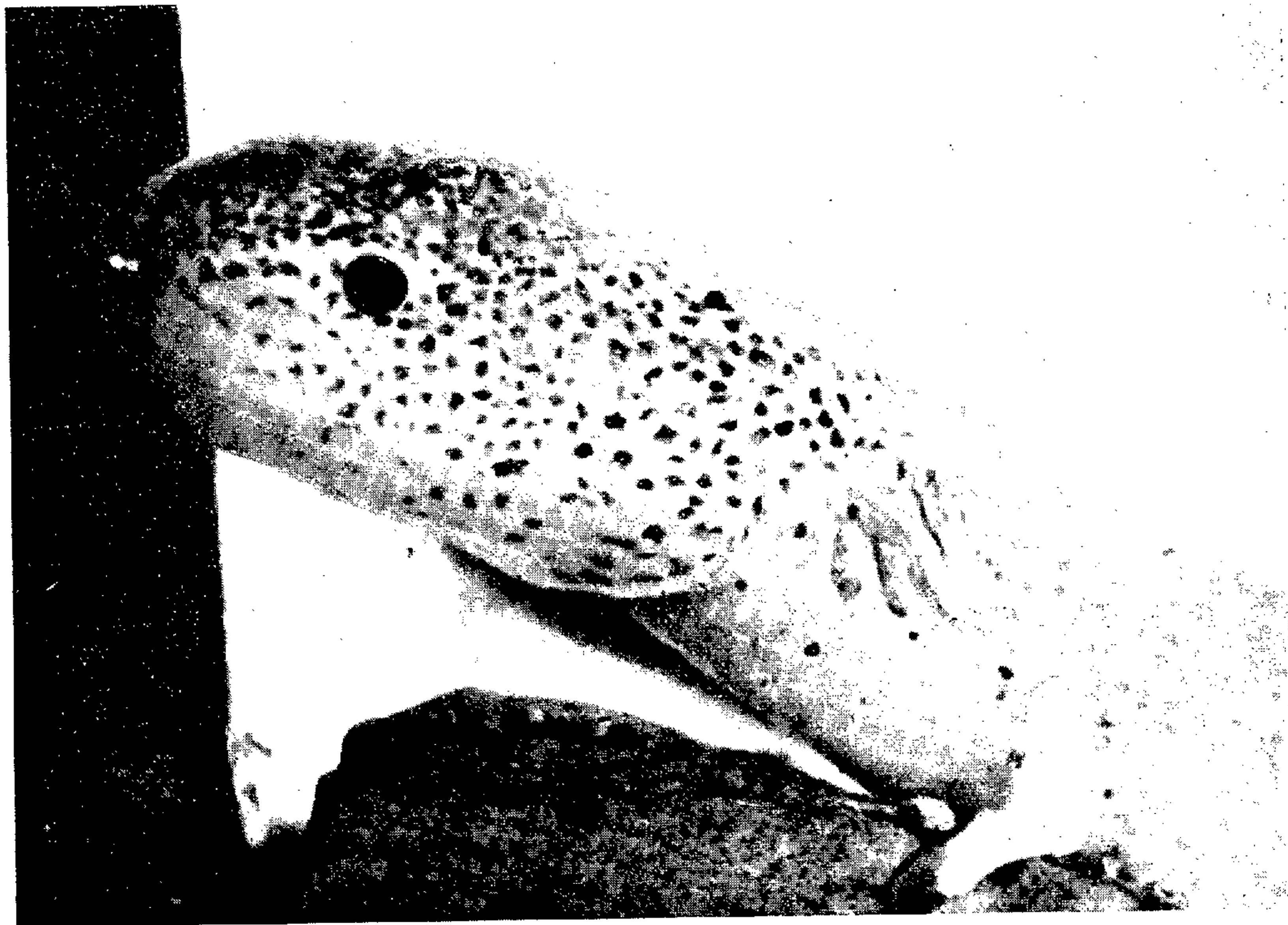


Fig. 1.

L'appareil oculaire est visible sous forme d'une tache noire déjà bien apparente à l'œil nu, et plus encore au binoculaire (*voir* photographie 1). L'œil est recouvert par la peau qui, sur le vivant, se présente comme une membrane parfaitement transparente. Sous l'action des fixateurs histologiques, le territoire cutané qui recouvre l'œil s'opacifie, et l'appareil oculaire devient beaucoup moins apparent.

La pigmentation du corps est remarquablement développée. A l'œil nu, la larve présente une couleur grisâtre. Au binoculaire, le corps tout entier, à l'exception de la région ventrale, apparaît parsemé de chromatophores noirs (*voir* photographie 2).

Au bout d'un mois, les larves de Protée ont changé de forme. Elles se sont allongées et amincies; elles atteignent une longueur de 31-32 mm. Le renflement vitellin a disparu; mais, un boudin blanchâtre constitué par du vitellus remplit encore l'intestin. La région cardiaque, située en

arrière du membre antérieur, est colorée en rouge rosâtre. Le membre postérieur s'est notablement allongé. Quant à l'œil et au système pigmentaire, ils ont conservé les mêmes caractères que chez la larve du premier âge. Zeller [5], frappé du remarquable développement de ces formations pigmentaires, avait tout d'abord interprété cette mélanogenèse comme une réaction à la lumière, largement répandue sur ses bacs d'élevage; il a par la suite rectifié sa première interprétation [6]. L'obscurité complète

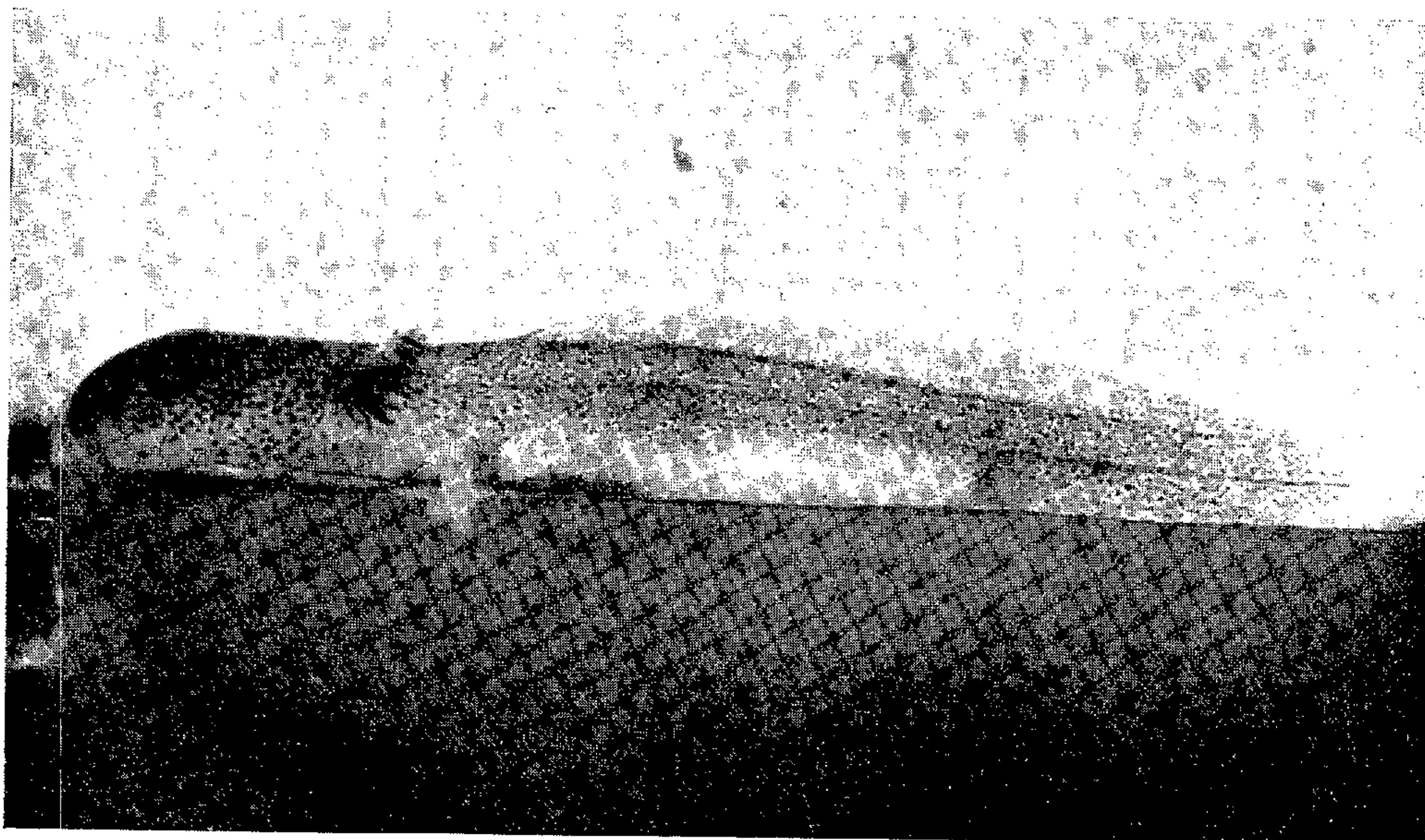


Fig. 2.

qui règne dans la grotte-laboratoire de Moulis exclut toute possibilité d'une action de la lumière sur la mélanogenèse des larves de Protée. On doit tenir la pigmentation des larves pour une disposition héréditaire qui se développe en l'absence de tout stimulant lumineux, et capable de se maintenir longtemps après la naissance. On doit en conclure que *la vocation cavernicole du Protée est tardive.*

Nos observations confirment celles de Zeller. Elles établissent sans conteste que *l'oviparie correspond au mode de reproduction normal du Protée.* Cette affirmation se fonde sur les considérations suivantes : 1° les élevages que nous avons poursuivis dans la grotte-laboratoire de Moulis sont, de toutes les tentatives entreprises jusqu'ici, celles qui se rapprochent le plus des conditions naturelles dans lesquelles vivent les Protées; 2° le comportement du mâle pendant le développement de la ponte est caractéristique des espèces ovipares; 3° l'évolution des œufs est parfaitement normale; 4° les larves issues de ces œufs sont vigoureuses et actives; 5° de jeunes

Protées mesurant 3 cm environ, c'est-à-dire correspondant à nos larves d'un mois, ont été capturées dans des puits du Nord de l'Italie.

Nous tenons au contraire, à l'opposé de Kammerer ([9]), mais en accord avec Nusbaum ([8]), *la viviparie du Protée pour une manifestation anormale*, résultant de conditions d'élevage défavorables et de circonstances provoquant l'inhibition de la ponte (manque de substrat propre à recevoir la ponte, nourriture insuffisante, température trop élevée, lumière). Nous nous fondons pour justifier cette opinion sur les trois faits suivants : 1° aucune femelle gravide de Protée n'a été récoltée dans les lieux de peuplement naturel, en dépit du grand nombre d'individus disséqués ou autopsiés; 2° absence de dispositifs liés à la viviparie, en particulier de branchies utérines (l'allongement des branchies signalé par Kammerer chez la larve maintenue dans l'oviducte, n'est pas significatif); 3° variabilité extrême de la taille des nouveau-nés, engendrés par viviparie : 4 cm (Michahelles), 9,7-12,2 cm (Kammerer), 12,6 mm (Nusbaum).

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) B. Martinis, *Rassegna spel. ital.*, 5, 1953, p. 102-104.
([2]) F. E. Schulze, *Z. wiss. Zool.*, 27, 1876, p. 350-354.
([3]) M. von Chauvin, *Zool. Anz.*, 5, 1882, p. 330-332.
([4]) M. von Chauvin, *Z. wiss. Zool.*, 38, 1883, p. 671-685.
([5]) E. Zeller, *Zool. Anz.*, 11, 1888, p. 570-572.
([6]) E. Zeller, *Jahr. Ver. Vaterl. Naturk. Württemberg*, 1889, p. 131-138.
([7]) Michahelles, *Isis*, 1831, p. 499-510.
([8]) J. Nusbaum, *Biol. Centralbl.*, 27, 1907, p. 370-375.
([9]) P. Kammerer, *Archiv. Entwicklungsmech.*, 33, 1912, p. 349-461.

(Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.)

PHYSIOLOGIE. — *Sur certains comportements biocliniques de* Tinca Vulgaris *devant l'hypothermie.* Note (*) de M. **Georges Mouriquand**, Mme **Violette Edel** et Mlle **Renée Chighizola**.

Les nombreuses recherches poursuivies (en particulier depuis Giaja) concernant l'action de l'hypothermie sur les êtres vivants ont été généralement réalisées sur des homéothermes (rats, chiens, etc.).

Nous avons nous-mêmes étudié cette action sur le comportement bioclinique du Pigeon et du Rat, en présence d'une hypothermie « sèche » (à — 17°) et d'une hypothermie « mouillée » (bain à 0°) ([1]).

Les recherches sur les homéothermes ont pour la plupart visé à les transformer en poïkilothermes [consulter, en particulier, outre les *Comptes rendus* (*passim*), les exposés synthétiques de la *Revue de Pathologie générale et comparée* de 1955 à 1957] etc.

Mais en réalité il ne s'est agi dans ces cas que d'une « pseudo-poïkilo-

thermie » nullement comparable (Giaja) au point de vue biologique à la poïkilothermie vraie d'autres êtres vivants (poissons, batraciens, reptiles) dont la température relève de la température du milieu ambiant, et ne possèdent pas, comme les homéothermes des moyens de lutte contre les variations thermiques de leur milieu.

Nous avons recherché sur *Tinca Vulgaris* (poïkilotherme) dans quelle mesure son comportement bioclinique devant l'hypothermie se rapprochait ou non de celui des homéothermes.

Nos études antérieures nous avaient permis d'établir (comme pour le Cyprin) son comportement bioclinique dans le passage de l'eau douce à l'eau salée ([2]) étudiée en particulier biochimiquement par D. Cordier et coll. ([3]) et l'aérocution.

Elles mettaient en relief deux types de chocs, un choc physique (lié à la sensibilité générale) et un choc V chronaxique. Ce dernier fut apprécié par l'indice chronologique vestibulaire (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire (C. V.) (G. Bourguignon). Au préalable nous avons précisé cet indice chez la Tanche normale. Il évolue comme celui du Cyprin, entre 5 et 7σ [au-dessous de C. V. des homéothermes (hommes, enfants, pigeons, rats au-dessus de 10σ] ([4]) déjà étudiées par nous.

Nos expériences ont porté sur 25 tanches (avec l'aide de Cl. Gaucher), dont les poids allaient de 55 à 100 g.

En ce qui concerne le *choc physique* nous avons observé les faits suivants :

La Tanche mise brusquement dans un bain à 0°, présente ou non, un spasme immédiat suivi d'un calme progressif, puis d'un « engourdissement », « en verticale » dont elle sort au moindre contact.

A un moment donné la simple mesure chronaximétrique entraîne sa mise passagère sur le « flanc » (premier indice d'un choc neuronutritionnel dont elle sort spontanément au bout de quelques minutes).

Un peu plus tard en moyenne vers 3 ou 5 ou 10 mn du bain, variable avec les sujets, s'installe «spontanément» la mise sur le « flanc » (en dehors de tout choc chronaximétrique) avec intervalle passager d'essai de nage « titubante ».

Puis vers la 15e ou 20e minute vient le véritable « endormissement » dans lequel nous avons distingué, trois stades de sommeil; un sommeil (vigil), avec réveil à la moindre excitation cutanée et un sommeil, type « coma » qui présente vis-à-vis du choc deux stades :

— Un stade de « coma vigil » (endormissement profond, respiration à peine perceptible aux ouïes), mais qui permet encore un bref « réveil » lors d'une excitation cutanée;

— Suit un sommeil plus profond avec absence de réaction à l'excitation cutanée mais réaction souvent violente (véritable convulsion avec pro-

jection hors du bain) à la percussion même légère de la paroi du cristallisoir (signe du marteau).

Enfin, en moyenne vers 25 mn, ni l'excitation cutanée, ni le signe du marteau ne permettent d'obtenir un réveil, un mouvement même ébauché, même passager, le coma apparaît alors total, du type, qu'on nous permette la comparaison, du coma dit « carus » chez l'humain.

Si, au lieu de mettre d'emblée la Tanche dans un bain à 0°, on suit son comportement au *cours de la progression du refroidissement du bain* (glace progressivement ajoutée), on observe en général (une mise sur le flanc après chronaximétrie) vers la température hydrique de 3 ou 2°, ultérieurement vers 1° s'installe sur le « flanc spontané » et vers 0° l'endormissement sus-décrit.

Au niveau « coma carus » la Tanche apparaît comme morte ne présentant ni réaction aux excitations, ni respiration perceptible. Cependant si on la plonge dans l'*eau du robinet* (à 15 ou 17 ou 20°) son réveil est quasi immédiat avec la reprise de la nage (toutes réactions au choc physique ayant disparu).

Si, au lieu de mettre brusquement la Tanche « comateuse » dans une eau à température ordinaire (15-20°) *nous enlevons progressivement la glace* qui maintenait la température à 0°, celle-ci s'élève lentement, et au cours de cette montée thermique on voit apparaître en général vers 3° quelques mouvements respiratoires, vers 4° quelques mouvements corporels encore mal coordonnés, puis 5 ou 6° s'installe d'abord une nage maladroite avec intervalle de « flanc » et vers 7° une nage normale ou voisine de la normale qui se stabilise ensuite.

Pendant cette période de réascension thermique, le choc chronaximétrique peut encore, mais de moins en moins, déterminer la mise sur « le flanc », les diverses excitations cutanées ou signe du marteau, effacent leur action.

Parallèlement à l'étude de « choc physique » comme nous l'avons fait sur le Cyprin en présence de SCTZ [5] l'alcool [6] l'aérocution [7] nous avons étudié chez la Tanche l'*action du choc hypothermique sur l'indice chronologique vestibulaire* (C. V.). Cet indice est rapidement abaissé par la mise à l'eau à 0°.

Exemples (semblables aux autres) :

— A. Tanche 55 g; eau glacée 0°; départ C. V., 6σ; après 10 mn, 1σ; après 20, 25 et 45 mn, 0σ (mise sur le flanc à partir de 10 mn);

— B. 90 g; eau 0°; C. V., 6σ; après 3 mn, mise sur le flanc; après 5 mn, 3σ; après 10 et 15 mn, 2σ; après 20 et 40 mn, 1σ (coma) (parfois choc physique immédiat dès mise à 0°);

— C. 90 g; départ C. V., 6σ; après 3 mn, 2σ (flanc); après 10 mn, jusqu'à 60 mn, 1σ (flanc persistant), etc.

Le parallélisme choc physique, choc C. V. pour habituel qu'il est n'est pas constant; dans certains cas (adjonction progressive de la glace), il faut attendre une baisse C. V. à 1 σ pour observer le choc physique, qui le plus souvent précède l'abaissement profond de la C. V.

Si l'on suit la marche de C. V. quand on provoque le *retour de la Tanche à l'euthermie* on observe un comportement différent de cette C. V. suivant que ce retour est rapide (eau de distribution, 17 ou 20°) ou lent (glace progressivement enlevée).

Mise à l'eau de distribution; exemple :

— Poids 80 g mis en état de coma « carus »; C. V., 1 σ, dans eau 20°; après 1 mn, nage normale; après 5 mn, 1 σ; après 15 mn, 3 σ; après 25 mn, 4 σ; après 55 mn, 5 σ.

Dans ces cas la reprise de la nage précède très nettement le retour de la C. V. à la normale qui se fait avec lenteur.

Glace progressivement enlevée; exemple :

— Poids 90 g; C. V., 6 σ (au départ); à 30 mn à 0°, coma total; C. V., 1 σ; à 3 mn, 0°, C. V., 1 σ (flanc C. V.); 10 mn, 2°, 1 σ (choc C. V.); à 15 mn, 4° (choc); à 20 mn, 4°, C. V., 1 σ (choc); à 25 mn, 5°, 1er mouvement, C. V., 1 σ (demi-choc); 30 mn, 6°, ébauche de nage, C. V., 1 σ; au-dessus de 7°, nage normale.

Dans d'autres cas de même ordre, l'ébauche du réveil a également eu lieu vers 4°, l'ébauche de nage vers 5°, la nage incorrecte puis correcte vers 6, 7° (disparition du choc physique précédant en général la remontée C. V.).

Toutes nos tanches ont résisté au choc hypothermique, même après coma « carus » prolongé.

En résumé, outre cette résistance de la Tanche à l'hypothermie observée chez divers Poissons (anesthésiés ou non) [8], nos recherches ont montré les divers stades « séméiologiques » de l'action du refroidissement sur le choc physique et le choc V chronaxique.

L'étude du choc « physique » par refroidissement immédiat ou progressif permet de saisir les stades successifs de l'endormissement aboutissant au coma (vigil) puis « carus », puis les stades « cliniques » du retour à l'euthermie (brusque ou progressive).

L'étude parallèle de l'évolution de l'indice chronologique vestibulaire (C. V.) montre sa chute progressive et profonde dans l'eau glacée et son lent relèvement par retour à l'euthermie (rapide ou lente), sans qu'il existe un constant parallélisme entre les manifestations des chocs physiques et V chronaxiques.

Cette étude bioclinique de l'action de l'hypothermie chez « *Tinca Vulgaris* » organisme poïkilotherme vrai mérite d'être confrontée avec celle de même ordre chez les homéothermes (rats, pigeons dans nos cas).

On se rappellera que chez ces derniers la C. V. est plus élevée (10-12σ et au-delà) que chez les deux « poïkilothermes » (cyprins, puis tanches) observés par nous (6-7σ) (recherches à poursuivre chez d'autres poïkilothermes).

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2215 et 2757.

(2) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 732.

(3) D. Cordier, R. Barnoud et A. M. Brandon, *Réunion biologique de Lyon*, 7 juillet 1948; *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1147.

(4) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Soc. Biol. de Lyon*, 17 novembre 1958 (sous presse).

(5) G. Mouriquand, P. Lechat, J. Chareton, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 668.

(6) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2983.

(7) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Réunion biologique de Lyon*, 19 janvier 1959 (sous presse).

(8) J. Arnould et J. Spilmann, reproduit in *Revue Histoire de la Médecine*, n° 5, mai 1958, p. 53.

M. **Robert Courrier** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie de la mission qu'elle m'a confiée en me demandant de la représenter à la 46e Session de l' « Indian Science Congress ».

Ce congrès scientifique indien organise, chaque année, depuis 1914, une réunion qui se tient dans une des principales villes de l'Inde. La réunion de 1959 a eu lieu à New-Dehli du 20 au 28 janvier; elle a été particulièrement importante parce qu'elle coïncidait avec l'anniversaire de la proclamation de la République indienne (Republic Day, 26 janvier).

La Session était présidée par M. le Professeur L. Mudaliar. Lors de la séance inaugurale, le premier ministre, M. Nehru, se tenait aux côtés du Président et du Vice-Chancelier de l'Université, M. le Professeur Rao, pour accueillir les délégués de nombreux pays étrangers.

Les réunions de travail étaient divisées en treize sections : Mathématiques, Statistiques, Physique, Chimie, Géologie et Géographie, Botanique, Zoologie et Entomologie, Anthropologie et Archéologie, Sciences médicale et vétérinaire, Agriculture, Physiologie, Psychologie et Éducation, Art de l'Ingénieur et Métallurgie.

Toutes les communications ont été présentées en anglais; elles sont résumées dans ce volume de 570 pages que je dépose sur le Bureau et qui permet d'apprécier les efforts accomplis par les chercheurs indiens dans diverses branches de la Science.

A l'issue du Congrès, j'ai eu l'occasion de faire deux conférences sur les

travaux de mon laboratoire : l'une à l'Université de Bénarès et l'autre à l'Institut Haffkine de Bombay.

Représentant de l'Académie, j'ai été reçu en Inde avec la plus grande cordialité.

(1) *Indian Science Congress Association. Proceedings of the forty-sixth session*, Delhi, 1955, Part. III. *Abstracts*.

En faisant hommage à l'Académie de l'Ouvrage de M. Maurice Parodi, intitulé : *La localisation des valeurs caractéristiques des matrices et ses applications* dont il a écrit la *Préface*, M. **Henri Villat** s'exprime en ces termes :

Le présent livre est un de ceux que tous les bons mathématiciens seraient heureux d'avoir écrit. Je parle naturellement des mathématiciens pour lesquels le monde extérieur existe, et qui pensent qu'une théorie, déjà pourvue d'une beauté et d'une élégance évidentes, devient encore plus belle lorsqu'elle donne lieu à des applications utiles et importantes.

Nous devons donc nous féliciter de posséder désormais un exposé précis et complet de ces questions, et il faut féliciter l'auteur d'avoir su écrire ce livre clair et captivant, qui permettra aux jeunes mathématiciens une utilisation facile et fructueuse de théories essentielles.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage :

par M. **Maurice Roy** : un Mémoire inséré dans *Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, heft 69, intitulé : *Luftfahrtforschung in Frankreich und ihre Perspektiven im Rahmen Europas*;

par M. **Jean Wyart**, un fascicule des *Tables de constantes et données numériques*, dont il est Secrétaire genéral du Comité de direction : *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel.* III. *Amino-acides*, par Jean-Paul Mathieu, P. Desnuelle et Jean Roche. Préface de J. T. Edsall;

par M. **Jules Rouch**, un fascicule intitulé : *Une lettre inédite de Nansen*, extrait de la *Revue Hydrographique Internationale*;

par M. **Bernhard Peyer**, deux fascicules : 1° *Über bisher als Fährten gedeutete problematische Bildungen aus den oligozänen Fischschiefern des Sernftales*; 2° *Protornis glaronensis H. v. Meyer Neubeschreibung des Typusexemplares und eines weiteren Fundes*.

Les Ouvrages suivants sont transmis par M. **Bernhard Peyer** :

— Schweizerische palaeontologische Abhandlungen. Band 73 : *Die*

Entzerrung von Fossilien am Beispiel des Protornis glaronensis, von F. Stüssi; *Affine Entzerrung mit einfachen optischen Mitteln,* von E. Baumann.

— *Die oligozänen Meerschildkröten von Glarus,* von Rainer Zangerl.

CORRESPONDANCE.

M. **Victor A. Ambartsumian**, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. **Bertrand Imbert** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes, vacante par la mort du R. P. *Pierre Lejay.*

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

L'Académie est informée de l'**International School of Physics** qui se tiendra à Naples, du 1er au 18 avril 1959, sous les auspices de la Société italienne de Physique et de l'Université de Naples.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Université de Paris. Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer. *Faune marine des Pyrénées-Orientales.* Fascicule 1 : *Céphalopodes,* par Katharina Wirz; *Parasites de Céphalopodes,* par Robert Ph. Dollfus. Fascicule 2 : *Echinodermes,* par Gustave Cherbonnier; Fascicule 3 : *Opisthobranches,* par Katharina Wirz-Mangold et Ulrike Wyss.

2° id. *Faune terrestre et d'eau douce des Pyrénées-Orientales.* Fascicule 1 : *Hyménoptères vespiformes des environs de Banyuls-sur-Mer,* par Henri Nouvel et H. Ribaut; Fascicule 2 : *Aphidoidea,* par Georges Remaudière; Fascicule 3 : *Névroptéroïdes,* par Jacques Auber.

3° Office national d'études et de recherches aéronautiques. *Couche limite*

turbulente : corrélations spatio-temporelles et spectres de vitesse, par Alexandre Favre, J. Gaviglio et R. Dumas.

4° Giuseppe Cavazzuti. *I Duecentosettantacinque anni della Accademia di scienze, lettere e arti, Modena.*

5° Académie des sciences de Lithuanie. *Medicinos daktaru disertacijos, apgintos arba pripažintos Vilniaus Universitete* 1793-1842 *metais* (*Thèses de doctorat en médecine soutenues ou admises à l'Université de Vilno de* 1793 *à* 1842).

6° id. Geologijos ir geografijos Institutas. *Geografinis Metraštis.* I.

7° Comision nacional de energia atomica (Buenos Aires). *Los minerales de uranio sus yacimientos y prospeccion*, por Victorio Angelelli.

8° Publicaciones de la Comision nacional de energia atomica (Buenos Aires). *Informe* n° 1 (*Teoria de circuitos*). n° 2 (*Fisica teorica*); n° 3 (*Teoria de circuitos-instrumental de medicion*).

9° Universidad de Buenos Aires. Facultad de ciencias exactas y naturales. *Contribuciones cientificas. Serie Zoologia.* Volumen I, Numero 1.

Il signale également un recueil multicopié :

Office de la Recherche scientifique et technique outre-mer. Commission scientifique du Logone et du Tchad. Organisation commune des Régions sahariennes. *Etudes d'écoulement en régime désertique. Massif de l'Ennedi. Campagne* 1958.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la réciproque du théorème de Wiener-Lévy.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kahane** et **Yitzhak Katznelson**, présentée par M. Jean Leray.

On désigne par A (E) l'ensemble des fonctions qui, sur un compact $E \subset (0, 2\pi)$, sont représentables comme sommes de séries de Fourier absolument convergentes ou, ce qui revient au même, comme transformées de Fourier de fonctions sommables. Si E contient un segment, on sait [1], [2] que *les seules fonctions* F (x, y), *définies sur un compact convexe* D *du plan, telles que, pour toute* $f \in A(E)$ *à valeurs dans* E, *on ait* $F(\mathcal{R}f, \mathcal{I}f) \in A$, *sont les fonctions analytiques en* x *et* y *dans un voisinage de* D. Nous précisons ce résultat de la manière suivante :

Théorème. — *Si, quel que soit l'entier* n, E *contient* n *points en progression arithmétique, l'énoncé ci-dessus est valable.*

Il en est ainsi, en particulier, si E est de mesure positive, ou encore, si E contient la suite $\{1/n\}$.

Nous indiquons deux démonstrations, s'appuyant sur des lemmes inté-

ressants en eux-mêmes. Rappelons d'abord que A (E) est munie de deux structures équivalentes d'algèbres normées, comme quotient de A (T), resp. A (R) [pour les notations, *voir* (²)] par l'idéal des éléments nuls sur E.

I. LEMME 1. — *Désignons par* $P_{a,\varepsilon,n}$ *la progression arithmétique* $\{a + j\varepsilon\}$ $(-n \leq j \leq n)$. *Les* $f = \{f_j\}$ *définies sur* $P = P_{a,\varepsilon,2n}$, *à support dans* $\bar{P} = P_{a,\varepsilon,n}$ *ont des normes dans* A (P) *équivalentes à*

$$\int_{-\pi}^{\pi}\left|\sum_{-n}^{n} f_j e^{ijx}\right| dx = \|f\|,$$

et il existe une fonction $\varphi \in$ A (R) *égale à* f *sur* P, *nulle hors de* $[a - 2\varepsilon n, a + 2\varepsilon n]$, *et telle que* $\|\varphi\| < 2\,\|f\|$.

Démonstration. — En considérant A (P) comme algèbre quotient de A (R), on peut supposer $a = 0$, $\varepsilon = 1$. Alors $\|f\|$ est la norme dans A (Z) de la suite $\{f_j\}$, prolongée par O en dehors de P. La fonction φ qui interpole linéairement cette suite sur R a pour transformée de Fourier

$$\left(\frac{x}{2}\right)^{-2} \sin^2 \frac{x}{2} \sum f_j e^{ijx}$$

donc sa norme dans A (R) est majorée par $2\,\|f\|$. Inversement, si une fonction $\psi \in$ A (R) est égale à f sur P, on a

$$\sum f_j e^{ijx} = \sum V_n(j)\,\psi(j)\,e^{ijx},$$

avec

$$V_n(x) = \inf(1, \sup(0, 2 - |x/n|)),$$

et la formule de Poisson, appliquée au second membre, montre que

$$\|f\| < 3\,\|\psi\|.$$

Dans les hypothèses du théorème, il existe des $P^{(n)} = P_{a_n,\varepsilon_n,2n}$ contenues dans E, dont les segments-supports $[a_n - 2n\varepsilon_n, a_n + 2n\varepsilon_n]$ sont disjoints deux à deux. On voit alors comme en (²) que si $(0, 0) \in$ D, l'application $(f, g) \to$ F (f, g) est bornée à l'origine comme opération de C_r (Z) $\times$ C_r (Z) dans C_r (Z). Sinon, en effet, on construit sur les $P^{(n)}$ des $f^{(n)}$, $g^{(n)}$ de normes inférieures à 2^{-n}, mais telles que

$$\|F(f^{(n)}, g^{(n)})\| \to \infty;$$

il existe une $f + ig \in$ A (E) égale à $f^{(n)} + ig^{(n)}$ sur E, mais telle que F $(f, g) \notin$ A (E). On en déduit comme en (²) que F est analytique en (0, 0), puis (corollaire 3) que F est analytique dans un voisinage de D.

II. LEMME 2. — *Supposons que* $E \subset (0, 2\pi)$ *contient une infinité de* $P_{a_n,\varepsilon_n,n}$ *telles que* $\lambda_n = \varepsilon_n^{-1}$ *soit un entier. Pour tout* $\varphi \in$ A (T), *la limite supérieure (quand* $n \to \infty$) *de la norme dans* A (E) [*considérée comme algèbre quotient*

de A (T) *par l'idéal des éléments nuls sur* E] *de la restriction à* E *de* $\varphi(nx)$ *est égale à la norme de* φ *dans* A (T).

COROLLAIRE. — *Les normes étant prises dans* A (E), *on a*

$$\sup \| e^{if} \| = e^r,$$

la borne supérieure étant prise pour toutes les $f \in$ A (E) *à valeurs réelles, telles que* $\|f\| \leq r$.

Le lemme 2 sera démontré dans ([3]). La méthode utilisée s'inspire de Herz ([5]). Le corollaire permet de conclure comme en ([1]), et aussi de préciser la relation entre le domaine d'analyticité de F et les ensembles de A (E) sur lesquels l'opération $F \to F(f)$ est bornée [*voir* ([3])].

Remarquons que la condition sur E pour la validité du théorème est de nature arithmétique. Pour certains ensembles E [« ensembles de Helson » ([4])], A (E) contient toutes les fonctions continues sur E, donc toute fonction continue opère dans A (E); il en est ainsi, par exemple, si E est un fermé dénombrable dont toute partie finie est constituée de points linéairement indépendants. Il serait intéressant de préciser la relation entre la structure de E et l'algèbre des fonctions F qui opèrent dans A (E).

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) Y. KATZNELSON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 404.
([2]) H. HELSON et J.-P. KAHANE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 626.
([3]) Y. KATZNELSON, *Thèse* (sous presse).
([4]) J.-P. KAHANE et R. SALEM, *Comptes rendus*, 243, 1958, p. 1706.
([5]) C. S. HERZ, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1956.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur les polyèdres entiers à n dimensions* ([1]). Note (*) de M. **EUGÈNE EHRHART**, présentée par M. René Garnier.

Le volume réticulaire intérieur ou périphérique d'un polyèdre entier quelconque s'obtient par un décompte de points entiers. Si l'on connaît pour un polyèdre entier k-dimensionnel le nombre de points intérieurs ou périphériques qui appartiennent aux réseaux $R_1, R_2, \ldots, R_k$, on peut le calculer pour un réseau R_n quelconque.

1. SUR LES POLYÈDRES ENTIERS A TROIS ET A QUATRE DIMENSIONS. — *Notations*. — R_n, *réseau associé d'ordre n* au réseau R, dont il est homothétique dans le rapport $1/n$ par rapport à l'origine. S, *aire réticulaire*. $j = i + p$.

THÉORÈME 1. — *Le volume* V *d'un polyèdre entier de genre g et les nombres i, p et* i_n, p_n *de ses points intérieurs ou périphériques des réseaux* R *et* R_n *sont liés par*

$$\frac{p_n - 2 + 2g}{p - 2 + 2g} = n^2, \tag{1}$$

$$V = \frac{i_n}{(n-1)n(n+1)} - \frac{i}{(n-1)(n+1)} + \frac{p}{n(n+1)} - \frac{1-g}{n}. \tag{2}$$

En particulier, si le polyèdre est de genre topologique zéro,

$$\frac{p_n - 2}{p - 2} = n^2, \qquad V = \frac{i_2 + p}{6} - \frac{i}{3} - \frac{1}{2} \quad (^2).$$

Pour le polyèdre homothétique dans le rapport n par rapport à l'origine $S'/S = n^2$ et $p' = p_n$. Or $p = S + 2 - 2g$ (Note 9). D'où (1). (2) résulte de $\Delta' = n\Delta$ (Note 11), où l'on porte $i' = i_n$ et $p' = (p - 2 + 2g)n^2 + 2 - 2g$.

Théorème 2 (conjecture). — *Les excès* Δ, Δ' *de deux polytopes entiers de genre zéro, homothétiques dans le rapport* n, *leurs volumes périphériques réticulaires* V, V′ *et les nombres* p, p' *de leurs points entiers périphériques sont liés par*

$$\frac{p' - V'}{p - V} = n, \qquad \frac{\Delta' - 1}{\Delta - 1} = n^2.$$

Je l'ai vérifié sur de nombreux exemples, mais non encore démontré. On en déduit

$$p' = Vn^3 + (p - V)n, \qquad \text{donc } V = \frac{p_2}{6} - \frac{p}{3} \qquad \text{et} \qquad p_n = \left(\frac{p_2}{6} - \frac{p}{3}\right)n^3 + \left(\frac{4p}{3} - \frac{p}{6}\right)n;$$

et :

Théorème 3 (conjecture). — *Soit* C *la capacité réticulaire d'un polytope entier de genre zéro,* Δ *son excès et* V *le volume réticulaire de sa frontière. Le nombre de ses points intérieurs du réseau* R_n *est*

$$(3) \qquad i_n = Cn^4 - \frac{V}{2}n^3 + (\Delta - 1)n^2 - \frac{p - V}{2}n + 1$$

Le nombre de points entiers intérieurs ou périphériques est

$$(4) \qquad j_n = Cn^4 + \frac{V}{2}n^3 + (\Delta - 1)n^2 + \frac{p - V}{2}n + 1.$$

Théorème 4 (conjecture). — *La capacité* C *d'un polytope entier de genre zéro est liée aux nombres* i, p *et* i_n, p_n *de ses points intérieurs ou périphériques des réseaux* R *et* R_n *par*

$$C = \frac{2i_n + p_n}{2n^2(n-1)(n-2)} - \frac{2i + p}{2(n-1)(n+1)} + \frac{1}{n^2}.$$

Cela résulte de $(\Delta' - 1)/(\Delta - 1) = n^2$ par $i' = i_n$, $p' = p_n$, $C' = Cn^4$.

2. Sur les polyèdres entiers a k dimensions. — Théorème 5. — *Si l'on détermine* $j_1, j_2, \ldots, j_k$ *pour un polyèdre entier de genre zéro à* k *dimensions, on obtient son volume* k*-dimensionnel* V *et le nombre* j_n *de ses points intérieurs ou périphériques qui appartiennent au réseau* R_n *par*

$$(5) \qquad V = \frac{(j-1)^{(k)}}{k!},$$

$$(6) \qquad j_n = C_n^k(n-k)(j-1)^{(k)} = \frac{n(n-1)\ldots(n-k)}{k!}(j-1)^{(k)} \quad (^3)$$

la puissance symbolique signifiant qu'il faut remplacer j^r *par* j_r *dans* (5), *par* $j_r/(n-r)$ *dans* (6) [j^0 n'est donc pas à remplacer dans (6) par 1, mais par $1/n$],

$$(\alpha) \qquad j_n = \mathrm{V}n^k + a_1 n^{k-1} + a_2 n^{k-2} + \ldots + 1$$

(je publierai ultérieurement la démonstration de cette relation). En éliminant les coefficients inconnus a_r de (α) écrit pour $n = 1, 2, \ldots, k$, on obtient (5). En éliminant V et les a_r de (α) écrit pour $n = 1, 2, \ldots, k, n$, on trouve (6).

Hypothèse H. — $i_n(n) = (-1)^k j_n(-n)$ où

$$(\beta) \qquad i_n = \mathrm{V}n^k - a_1 n^{k-1} + a_2 n^{k-2} + \ldots + (-1)^{k-1} a_{k-1} n + (-1)^k.$$

Hypothèse H'. — Si le polyèdre est de genre g, le terme $+1$ de (α), $(-1)^k$ de (β) est à multiplier par $(1-g)$.

J'ai démontré que $i_n(n)$ est un polynome. Que ce polynome satisfait H et H', je l'ai démontré pour $k = 1, 2, 3$ et vérifié sur des exemples pour $k = 4$.

Théorème 6 (par H) :

$$(7) \qquad \mathrm{V} = \frac{(i-1)^{(k)}}{k!},$$

$$(8) \qquad i_n = \mathrm{C}_n^k (n-k)(i-1)^{(k)}, \qquad p_n = j_n + (-1)^{k+1} j_n(-n),$$

si l'on convient de remplacer le terme $(-1)^k$ *par* $(+1)$ *dans* (7) *et par* $(+1/n)$ *dans* (8).

Théorème 7 (par H et H'). — *Si le polyèdre est de genre g, il faut multiplier le terme* $(+1)$ *ou* $(+1/n)$ *précédent par* $(1-g)$.

Théorème 8 (par H). — *Si k est pair, il existe entre* $p_1, p_2, \ldots, p_k$ $k/2$, *relations linéaires. On les obtient en annulant les mineurs des termes de rang pair de la première ligne du déterminant* A. *Si k est impair on obtient de même* $(k+1)/2$ *relations par le déterminant* B,

$$(\mathrm{A}) \quad \begin{vmatrix} p_n & n^k & n^{k-1} & \ldots & n^1 \\ p_1 & 1^k & 1^{k-1} & \ldots & 1^1 \\ p_2 & 2^k & 2^{k-1} & \ldots & 2^1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ p_k & k^k & k^{k-1} & \ldots & k^1 \end{vmatrix} \qquad (\mathrm{B}) \quad \begin{vmatrix} p_n - 2 & n^k & n^{k-1} & \ldots & n^1 \\ p_1 - 2 & 1^k & 1^{k-1} & \ldots & 1^1 \\ p_2 - 2 & 2^k & 2^{k-1} & \ldots & 2^1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ p_k - 2 & k^k & k^{k-1} & \ldots & k^1 \end{vmatrix}.$$

On peut réduire à $k/2$ ou $(k+1)/2$ le nombre de réseaux qui interviennent dans le calcul de V :

Théorème 9 (par H). — *Le volume réticulaire k-dimensionnel d'un polyèdre entier s'exprime par* $i_1, i_2, \ldots, i_{k/2}$ (*ou* $j_1, j_2, \ldots, j_{k/2}$) *et* $p_1, p_2, \ldots, p_{k/2}$ *si k est pair, par* $i_1, i_2, \ldots, i_{(k+1)/2}$ (*ou* $j_1, j_2, \ldots, j_{(k+1)/2}$ *et* $p_1, p_2, \ldots, p_{(k-1)/2}$ *si k est impair.*

Pour k pair, par exemple, on élimine les $k-1$ coefficients a_r entre (β)

[ou (α)] et $1/2\, p_n = a_1 n^{k-1} + a_3 n^{k-3} + \ldots + a_{k-1} n^3$, écrits pour $n = 1, 2, \ldots, k/2$.

On retrouve

$$S = \frac{2i+p}{2} - 1 \quad \text{pour } k = 2 \qquad \text{et} \qquad C = \frac{2i_2+p_2}{24} - \frac{2i+p}{6} + \frac{1}{4} \quad \text{pour } k = 4.$$

THÉORÈME 10 (par H). — *Le volume réticulaire V_F de la frontière d'un polyèdre k-dimensionnel et le nombre p_n de ses points périphériques qui appartiennent au réseau R_n sont des formes linéaires de $p_1, p_2, \ldots, p_{k/2}$ si k est pair, de $p_1, p_2, \ldots, p_{(k-1)/2}$ si k est impair.*

On les obtient en tenant compte des relations du théorème 8 dans

$$(9) \qquad V_F = \frac{D}{1!\,2!\ldots k!}, \qquad (10) \quad p_n = C_n^k (n-k)[(p-1)^{(k)} - 1^{(k)}],$$

où D est la valeur absolue du mineur de n^{k-1} dans (A) *si k est pair, dans* (B) *si k est impair* ([4]). *La puissance symbolique dans* (10) *signifie qu'il faut remplacer p^r par $p_r/(n-1)$ (p^0 par $1/n$). Si le polyèdre est de genre g, il faut remplacer dans* (B) *$p_r - 2$ par $p_r - 2(1-g)$ (hypothèse* H′).

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) Suite de de la Note 22, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1096.

(2) Si le polyèdre est de genre g, (1) et $\Delta' = n\Delta$ donnent

$$i_n = n^3 V - \frac{S}{2} n^2 + \Delta n - (1-g), \qquad V = \frac{i_3 + (1-g)}{6} + \frac{i - i_r}{2},$$

(3) Autre forme :

$$j_n = 1 + C_n^1 (j-1)^{(1)} + C_n^2 (j-2)^{(2)} + \ldots + C_n^k (j-1)^{(k)}, \qquad \text{où} \qquad j^{(r)} = j_r \qquad \text{et} \qquad j^{(0)} = 1.$$

(4) De ce théorème on peut déduire $a_1 = V_F/2$. Par (6) ou (8) *on peut donc écrire* V^F *comme forme linéaire en $j_1, j_2, \ldots, j_k$ ou en $i_1, i_2, \ldots, i_k$.* Ainsi pour un polygone $l = i_2 - 4i_1 + 3$ pour un polyèdre $S = i_3 - 4i_2 + 5i_1 + 2$ et $p = i_3 - 4i_1 + 5i_1 + 4$. En égalant les valeurs de V et des a_r obtenus en identifiant d'une (α) et (6), d'autre part (3) et (8), on trouve k relations entre les i_r et les j_r.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Le mélange des cartes par coupes successives.* Note de M. **EDGAR BATICLE**, présentée par M. Georges Darmois.

Il ne s'agit pas, à proprement parler, d'une manière de mélanger les cartes, mais d'une opération qui a surtout pour but d'éviter que le donneur puisse assigner un rang déterminé à une carte de son choix. Bien que dans la plupart des jeux on n'effectue qu'une seule coupe, on peut imaginer qu'on fasse un assez grand nombre de coupes successives, de telle manière que chaque carte puisse, avec une certaine probabilité, se trouver placée à un rang arbitraire.

Si l'on appelle x_n le rang, rapporté à l'unité, de la carte qui prend la première place après la $n^{\text{ième}}$ coupe et u_n le rang de la carte de rang initial u_0, deux cas peuvent se présenter :

1° ou bien on a : $x_n < u_{n-1}$; alors $u_n = u_{n-1} - x_n$;

2° ou bien on a : $x_n > u_{n-1}$; alors $u_n = 1 + u_{n-1} - x_n$.

On a donc, successivement,

$$u_1 = u_0 - x_1 \quad \text{ou} \quad u_1 = u_0 + 1 - x;$$
$$u_2 = u_0 - (x_1 + x_2) \quad \text{ou} \quad u_2 = u_0 + 1 - (x_1 + x_2) \quad \text{ou} \quad u_2 = u_0 + 2 - (x_1 + x_2),$$
$$u_3 = u_0 - (x_1 + x_2 + x_3) \quad \text{ou} \quad u_3 = u_0 + 1 + (x_1 + x_2 + x_3), \quad \ldots.$$

On voit que le $n^{\text{ième}}$ rang de la première carte, soit $u_n = u$. est donné par une expression telle que

$$u = u_0 + h - S \qquad \left(S = \sum x_i\right),$$

où h peut prendre les valeurs successives 1, 2, 3, ..., n.

Dans un espace euclidien à n dimensions, le point de coordonnées x_1, x_2, x_3, ..., x_n se trouve, pour toute valeur de S, sur le plan $x_1 + x_2 + \ldots + x_n = S$.

La fonction de répartition de la variable aléatoire S est

$$\Pr\{S < s\} = \frac{s^n : n!}{(u_0 + n)^n : n!} = \frac{s^n}{(u_0 + n)^n}$$

et l'on a, pour $h < u_h < h + 1$, c'est-à-dire $u_0 + h - 1 < S < U_0 + h$

$$\Pr\{U_h > u_h\} = \frac{1}{(u_0 + n)^n}[(u_0 + h - u_h)^n - (u_0 + h - 1)^n].$$

D'où, étant donné qu'il s'agit d'événements incompatibles,

$$\Pr\{U > u\} = \frac{1}{(u_0 - n)^n}\left\{(u_0 - u)^n + \sum_{h=1}^{h=n}[(u_0 + h - u)^n - (u_0 + h - 1)^n]\right\},$$

la première parenthèse étant supprimée dans l'accolade pour $u > u_0$.

Si l'on suppose, en particulier, $u_0 = 0$, on aura

$$\Pr\{U > u\} = \sum_{h=1}^{h=n} \frac{(h-u)^n - (h-1)^n}{n^n}.$$

La densité de probabilité est alors

$$\delta(u) = \sum_{h=1}^{h=n} \frac{(h-u)^{n-1}}{n^{n-1}}$$

et l'on trouve pour la valeur moyenne

$$\bar{u} = \frac{n}{n+1} - \sum_{h=1}^{h=n-1} \frac{h^n}{n!}.$$

La limite de $\bar{u}$ pour $n=\infty$ est :

$$\lim_{n\to\infty} \bar{u} = 1 - \lim \sum_{1}^{n-1} \frac{(n-k)^n}{n^n} = 1 - \lim \frac{e^{-1} - e^{-(n-1)}}{1 - e^{-1}} = \frac{e-2}{e-1} = 0{,}4179.$$

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de mesure du coefficient de Poisson des métaux et des alliages.* Note de MM. **Georges Vidal** et **François Girard**, présentée par M. Maurice Roy.

La nouvelle méthode décrite consiste à déduire, par calcul, le coefficient de Poisson à partir des valeurs mesurées des fréquences fondamentales en mode longitudinal de deux cylindres de même longueur, l'un infiniment mince, l'autre ayant un diamètre égal à sa longueur.

1. On sait que, dans les hypothèses de la théorie de l'élasticité, le comportement élastique des solides isotropes peut être défini à partir de deux constantes fondamentales qui sont, par exemple, le module d'Young E et le coefficient de Poisson σ.

Le module d'Young E peut être aisément déterminé avec précision au moyen de diverses méthodes, notamment en le calculant d'après la relation (1) à partir de la longueur l, de la masse spécifique ρ et de la fréquence fondamentale N_0 d'une éprouvette cylindrique fixée en son plan médian et vibrant longitudinalement en demi-onde [1],

$$E = 4 l^2 N_0^2 \rho, \tag{1}$$

$$1+\sigma = \frac{E}{2G}. \tag{2}$$

En raison de la difficulté de sa mesure directe, le coefficient de Poisson est, en général, indirectement déduit par la méthode de Kirchhoff au moyen de la relation (2) de la théorie de l'élasticité; dans cette relation, le module d'Young E et le module de Coulomb G sont respectivement déterminés par la mesure, soit des déformations élastiques en traction et en torsion, soit des fréquences fondamentales d'une éprouvette cylindrique vibrant, longitudinalement et transversalement, en demi-onde [1]. Les méthodes vibratoires sont très précises, même pour des températures où la mesure des déformations élastiques serait perturbée par le phénomène de fluage. Toutefois, la mesure vibratoire de E et de G présente l'inconvénient de nécessiter deux modes d'excitation dont la réalisation est délicate à haute température.

Dans ces conditions, il nous a semblé utile de développer une nouvelle méthode de mesure du coefficient de Poisson qui est basée sur les considérations suivantes.

2. La relation (1) néglige les effets des forces d'inertie perpendiculaires à l'axe et n'est, par conséquent, rigoureusement valable que pour un

diamètre d négligeable devant la longueur l de l'éprouvette. Si l'on considère ces forces dans le cas où le rapport d/l demeure faible mais non négligeable, la relation (1) doit être remplacée par la relation de Bouasse [2] :

$$(3) \qquad E = 4l^2 N_1^2 \rho \left[1 + \frac{\pi^2 \sigma^2}{8} \left(\frac{d}{l} \right)^2 \right].$$

En éliminant E, l et ρ entre les relations (1) et (3), on trouve

$$(4) \qquad \sigma = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{l}{d} \sqrt{\frac{N_0^2}{N_1^2} - 1},$$

Ainsi, il est possible, pour un rapport donné d/l, de déduire le coefficient de Poisson de la seule grandeur $x = N_0/N_1$, grandeur égale au rapport des fréquences fondamentales longitudinales de deux éprouvettes cylindriques de même longueur dont les diamètres sont respectivement négligeables et non négligeables. Mais, la validité de la relation (4) n'est pas suffisante dans le cas où le diamètre d est relativement important, c'est-à-dire précisément dans le cas où la sensibilité de mesure est importante par le fait que le rapport N_0/N_1 diffère davantage de l'unité.

3. On peut également déduire le coefficient de Poisson à partir du rapport y des fréquences fondamentales longitudinales d'une éprouvette cylindrique infiniment élancée de longueur l et d'une sphère de diamètre égal à cette longueur l et vibrant en mode sphéroïdal. Par l'intermédiaire des fonctions de Bessel, ce cas est susceptible d'une explicitation mathématique rigoureuse [3]; comme la valeur de σ varie généralement entre 0,25 et 0,40, il est possible de représenter sa variation en fonction de y par un développement que nous avons trouvé être égal à

$$(5) \qquad 0,25 < \sigma < 0,40, \qquad \sigma = 0,4330 - 3,076(y-1) + 2,25(y-1)^2.$$

Toutefois, la difficulté pratique de réaliser des sphères précises réserve cette méthode pour les déterminations très rigoureuses.

4. Enfin, le coefficient de Poisson peut être obtenu à partir du rapport z des fréquences fondamentales longitudinales de deux éprouvettes cylindriques de même longueur, l'une infiniment élancée, l'autre ayant, par exemple, un diamètre égal à sa longueur. Ces conditions facilitent la réalisation des éprouvettes, mais la difficulté consiste à effectuer avec une précision suffisante le calcul qui détermine la fréquence du cylindre de fort diamètre. Ce calcul est effectué comme suit : si l'on désigne par λ et μ les constantes de Lamé, par u le déplacement radial et par w le déplacement axial, on peut poser

$$(6) \qquad u = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{\partial \varphi}{\partial r},$$

$$(7) \qquad w = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

Dans ces conditions, les deux équations générales classiques, qui définissent un mouvement harmonique symétrique par rapport à l'axe du cylindre, fournissent les deux équations différentielles (8) et (9) des fonctions φ et ψ :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{\rho\omega^2}{\mu}\psi = 0, \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{\rho\omega^2}{\lambda + 2\mu}\varphi = 0. \tag{9}$$

Dans le cas particulier où les fonctions φ et ψ sont égales au produit d'une fonction de r par une fonction de z, on trouve

$$\psi(r, z) = \mathrm{A}\,r\,\mathrm{J}_1(\alpha r)\sin pz, \qquad \alpha^2 + p^2 = \frac{\rho\omega^2}{\mu}, \tag{10}$$

$$\varphi(r, z) = \mathrm{B}\mathrm{J}_0(\beta r)\cos qz, \qquad \beta^2 + q^2 = \frac{\rho\omega^2}{\lambda + 2\mu}. \tag{11}$$

En reportant ces expressions de φ et ψ dans les relations (6) et (7), on obtient les expressions de u et de w desquelles on déduit, par les formules classiques, les expressions des contraintes; on écrit ensuite que la contrainte normale est nulle sur le cylindre et sur les extrémités planes du cylindre; et que, de même, la contrainte de cisaillement est nulle sur le cylindre, *sans pouvoir toutefois écrire que cette contrainte est nulle sur les extrémités planes* en raison du caractère restrictif des fonctions φ et ψ choisies. L'erreur sur la fréquence fondamentale ainsi déterminée reste négligeable puisque la contrainte maximum de cisaillement sur les extrémités planes — qui, en calcul rigoureux, devrait être nulle — est seulement égale à 1 % environ de la contrainte normale sur le plan médian perpendiculaire à l'axe.

Dans ces conditions, pour une variation de σ comprise entre 0,20 et 0,40, la valeur du coefficient de Poisson est donnée par le développement limité suivant :

$$0{,}20 < \sigma < 0{,}40, \qquad \sigma = 0{,}0622 + 2{,}696(1 - z) + 2{,}74(1 - z)^2. \tag{12}$$

L'approximation du calcul conduisant à la relation (12) est suffisante puisque, sur un acier à 1 % de C et 1,3 % de Cr, la méthode rigoureuse sur sphère selon l'équation (5) et la méthode approximative sur cylindre selon l'équation (12) conduisent respectivement à deux valeurs très voisines, soit 0,278 et 0,280.

En conclusion, la méthode précédente, qui offre l'intérêt d'être utilisable à toutes températures, permet de déterminer à ± 1 % près, le coefficient de Poisson d'un matériau métallique isotrope en mesurant, par la méthode Florisson d'excitation par choc [1], les fréquences propres N_0 et N_1 de deux cylindres de même longueur (30 mm) et de diamètres différents (6 et 30 mm) et en reportant la valeur $z = N_1/N_0$ dans l'expression (12). En

appliquant cette méthode à divers métaux, on a retrouvé les valeurs usuelles du coefficient de Poisson : Al, 0,350; Mg, 0,294; Be, 0,107; Fe, 0,290; Ni, 0,315; Mo, 0,308.

(1) VIDAL, LESCOP et RAYMONDIN, *Rev. Metall.*, 48, 1951, p. 864-874.
(2) BOUASSE, *Verges et Plaques*, Paris, 1927, p. 4-5.
(3) LOVE, *Traité de la théorie mathématique de l'élasticité*, New-York, 1944, p. 285.

THÉORIE DU NAVIRE. — *Note sur la détermination de la résistance complémentaire de forme d'une maquette de navire à partir d'essais de remorquage sous tractions constantes.* Note (*) de M. **Robert-Jean Balquet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Lors de l'établissement de la loi de mouvement d'une maquette de navire remorquée sous traction constante (1), nous avons été amenés à considérer une masse d'eau fictive $\mu(V)$ supposée entraînée par viscosité à la vitesse V de la carène et présentant la même inertie que la masse d'eau réelle $\mu_0(V)$ constituant effectivement le sillage du navire, sillage au sein duquel la répartition des vitesses ne nous est pas connue.

Nous justifierons cet artifice en remarquant qu'à la condition d'admettre l'existence d'un potentiel des vitesses, il est toujours possible d'exprimer la vitesse v d'entraînement du liquide, en un point de coordonnées ξ, η, ζ, par rapport à la carène, en fonction de la vitesse relative à l'infini V, par une expression de la forme :

$$v = V f(\xi, \eta, \zeta, V) \tag{1}$$

(puisque la vitesse v doit s'annuler en même temps que V).

L'identification des deux expressions ainsi admises pour la force vive du sillage, à savoir :

$$\sum_{\text{sillage}} (m v^2) \equiv V^2 \mu(V) \tag{2}$$

conduit ainsi à identifier :

$$\mu(V) \equiv \sum_{\text{sillage}} [m f^2(\xi, \eta, \zeta, V)], \tag{3}$$

ce qui, en admettant l'existence d'un potentiel des vitesses, est toujours possible puisque, pour une carène donnée, l'expression du second membre est alors seulement fonction de la vitesse à l'infini V.

La relation (1) conduit immédiatement à :

$$\frac{d}{dV} \frac{1}{2} \sum (m v^2) = V \left[\sum (m f^2) + \frac{V}{2} \frac{d}{dV} \sum (m f^2) \right]. \tag{4}$$

Si nous admettons que l'énergie cinétique du sillage s'annule en même temps que la vitesse V — restriction physiquement acceptable puisqu'elle exige simplement que le volume du sillage reste borné lorsque V tend vers zéro —, nous pourrons écrire, en tenant compte de l'identité (3),

$$(5)\qquad \frac{1}{2}\sum(mv^2)=\frac{1}{2}\mu(\mathrm{V})\mathrm{V}^2=\int_0^{\mathrm{V}}\mathrm{V}\left[\mu(\mathrm{V})+\frac{\mathrm{V}}{2}\frac{d\mu(\mathrm{V})}{d\mathrm{V}}\right]d\mathrm{V}$$

[expression qu'il est facile de calculer puisque nous savons déterminer la quantité entre crochets placée sous le signe somme lors du dépouillement d'une série d'essais de remorquage sous tractions constantes ([1])].

Notons que l'expression (5) nous permet de calculer l'équivalent-masse μ (V) du sillage, donc de se faire une idée des variations, en fonction de V, du volume de ce même sillage :

$$(6)\qquad \mu(\mathrm{V})=\frac{2}{\mathrm{V}^2}\left[\frac{1}{2}\sum(mv^2)\right].$$

Remarque. — La nature des expériences et des opérations précédentes montre que, seule l'énergie cinétique correspondant aux composantes des vitesses locales suivant la direction de V est calculable par ce procédé.

L'analyse de l'écoulement autour de la carène ainsi que l'étude des résultats expérimentaux suggèrent, en outre, que seules les forces de viscosité après décollement de la couche limite, donc dans le sillage, sont susceptibles de faire apparaître une énergie cinétique effectivement mesurable.

Calcul de la résistance complémentaire de forme. — Il résulte de la remarque précédente que le calcul de la résistance complémentaire de forme ou résistance de sillage doit être possible connaissant l'énergie cinétique ([5]) de ce sillage.

Soit (C) une ligne de courant traversant le sillage (S) que nous assimilerons à un récepteur d'énergie (E) et soit $p\,(l)$ la perte de charge le long d'un élément dl de (C).

Le travail absorbé par le sillage pourra donc se mettre sous la forme :

$$(7)\qquad \mathrm{E}=\int_{(\mathrm{S})}\int_{(\mathrm{C})}p(l)\,dl=\frac{1}{2}\sum(mv^2)$$

(si l'on admet que la totalité de l'énergie dissipée se retrouve dans le sillage sous forme d'énergie cinétique, c'est-à-dire si l'on admet que la dégradation de l'énergie sous forme de chaleur ne représente qu'un état ultérieur des phénomènes et si l'on néglige l'influence de la proximité de la surface libre, influence se traduisant par une vague dont il est facile de tenir compte séparément).

Appelons R la résistance à la marche due à la formation du sillage et L

une quantité homogène à une longueur et que nous appellerons « longueur de sillage ».

Nous écrirons :

$$R = \frac{E}{L} = \frac{1}{2} \sum (mv^2) \frac{1}{L}. \tag{8}$$

Calcul de la longueur de sillage L. — En toute rigueur, la longueur de sillage doit être fonction de la vitesse V; le calcul faisant l'objet de cette Note ne peut donc nous définir la résistance R mais seulement l'énergie cinétique E et l'équivalent-masse μ (V) du sillage du navire.

Si nous supposons toutefois que L est peu ou pas fonction de V (ce que l'expérience semble vérifier), sa détermination devient possible :

On détermine expérimentalement le coefficient de résistance totale ζ_T et l'on calcule, par assimilation de la carène avec un plan mince de même surface mouillée, le coefficient de résistance de frottement ζ_f.

Lorsque V tend vers zéro, la différence $\zeta_T - \zeta_f$ tend vers ζ_s, valeur prise par le coefficient de résistance de sillage, puisqu'il est bien connu que le coefficient de résistance de vague tend alors vers zéro.

La comparaison de cette valeur limite de ζ_s avec celle prise par l'énergie cinétique fournit alors la longueur de sillage.

(*) Séance du 9 février 1959.

(1) R.-J. BALQUET, *Note sur la détermination de la courbe de résistance d'une maquette de navire à partir d'essais de remorquage sous tractions constantes.*

MÉCANIQUE DES EXPLOSIFS — *De l'accélération d'une onde de choc génératrice de la détonation d'un explosif condensé.* Note (*) de MM. **JACQUES FAVIER** et **CLAUDE FAUQUIGNON**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Lorsqu'une onde de choc provoque la détonation d'un explosif condensé, il y a accélération de cette onde de choc dans la zone précédant la section d'amorçage de la détonation. Ce résultat permet de confirmer un schéma thermique de formation et d'entretien d'une onde de détonation dans un explosif condensé.

1. *Dispositif expérimental.*— Un corps inerte est interposé entre deux cartouches d'explosif, l'une amorcée normalement dite génératrice, l'autre non amorcée dite réceptrice. La détonation n'apparaît dans la cartouche réceptrice qu'à une certaine distance du corps inerte interposé, fonction croissante de son épaisseur. Au-delà d'une certaine épaisseur, il n'y a plus réamorçage de la détonation dans la cartouche réceptrice (1), (2), (3), (4), (5), (6).

L'explosif utilisé est à base d'hexogène et de tolite; du Plexiglas cons-

titue le milieu inerte interposé. Le phénomène est simultanément étudié de deux façons différentes :

— Au tambour tournant, suivant une génératrice du système : la seule détonation se trouve enregistrée;

— Deux fils de cuivre vernissés et torsadés sont placés en différentes sections du système; le passage d'une onde de choc court-circuite ces fils et provoque la décharge d'un condensateur; cette décharge est repérée dans le temps par enregistrement sur un oscillographe.

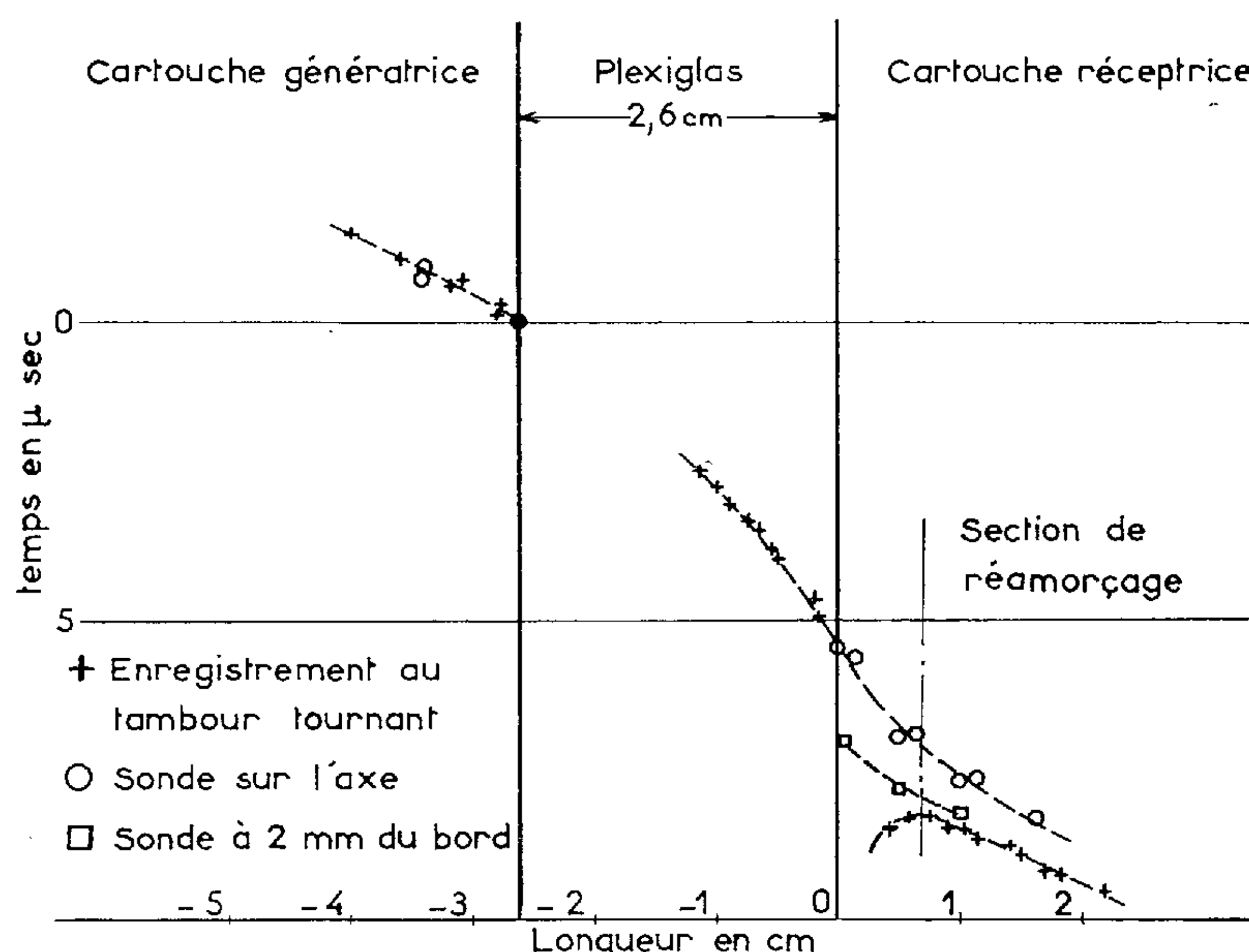


Fig. 1.

2. *Résultats expérimentaux.* — 1° L'étude est effectuée dans le cas d'une épaisseur de Plexiglas de 26 mm. Les sondes sont introduites, soit à 2 mm du bord de la cartouche, soit jusqu'à l'axe de la cartouche. Les résultats de différents tirs sont portés sur la figure 1.

L'expérience montre qu'il y a accélération de l'onde de choc dans la zone précédant la section de réamorçage de la détonation; cette accélération est continue jusqu'à atteinte du régime stable de détonation.

2° L'étude est reprise avec une épaisseur de Plexiglas de 30 mm; les résultats de différents tirs sont portés sur la figure 2. Le réamorçage de la détonation n'a pas lieu; il y a décélération de l'onde de choc dans la cartouche réceptrice.

3. *Conclusions.* — 1° La comparaison (*fig.* 1) des temps d'apparition de l'onde de choc à la sortie du Plexiglas, sur l'axe d'une part et à 2 mm du bord de la cartouche réceptrice d'autre part, montre que cette onde de choc présente une courbure importante. Le réamorçage apparaît donc

comme quasi ponctuel sur l'axe de la cartouche. La détonation ainsi amorcée au temps $t = 0$, en la section $x = 0$, se propage alors par ondes du type sphérique. Elle n'atteint qu'avec un retard $t_0 = R/D$ la génératrice étudiée, et l'enregistrement obtenu au tambour tournant est de la forme

$$t = \frac{R}{D}\sqrt{1 + \left(\frac{x}{R}\right)^2}$$

dont l'asymptote $t = x/D$ traduit précisément le déplacement de l'onde de détonation le long de l'axe de la cartouche.

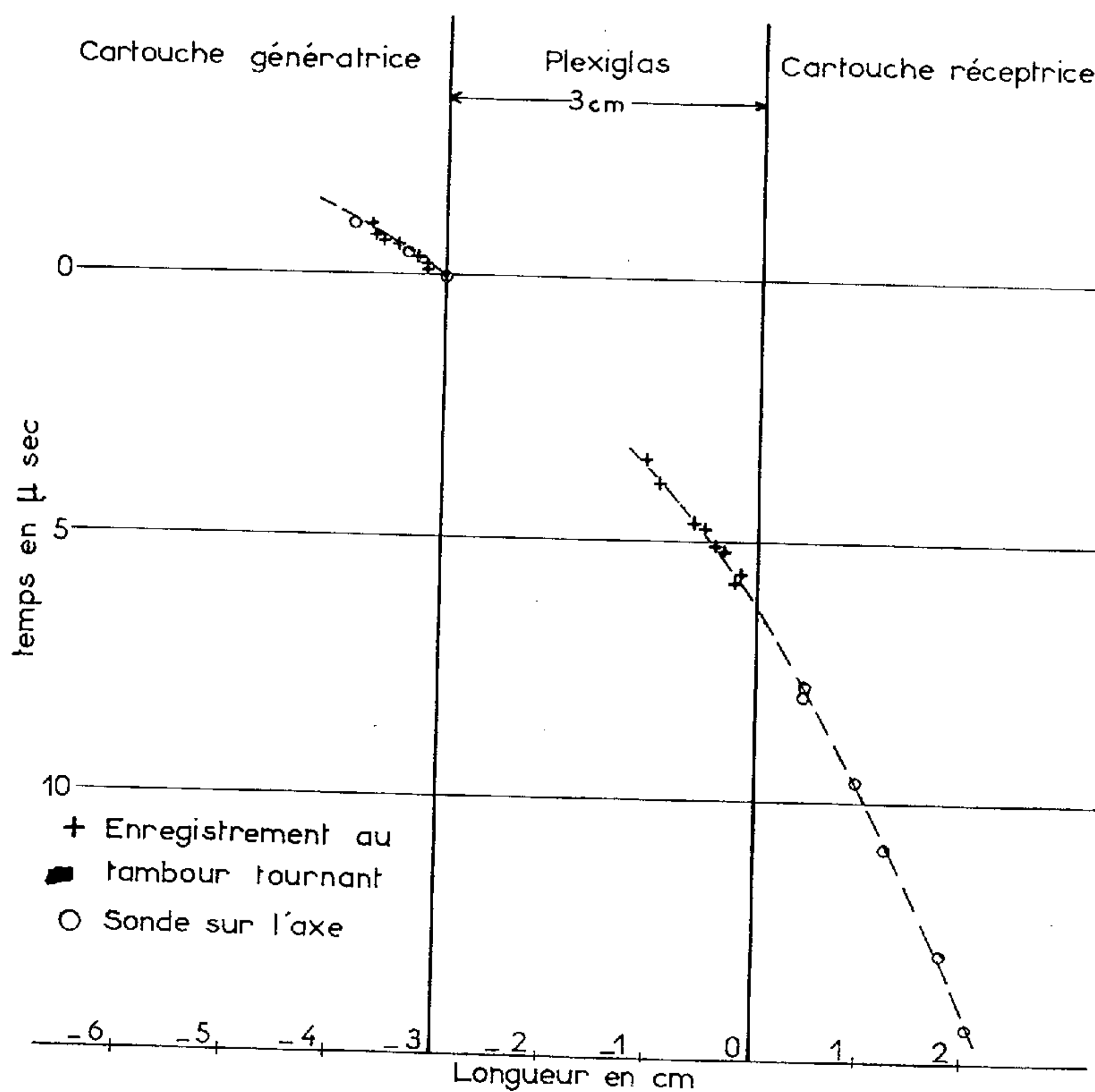


Fig. 2.

Ces résultats (*fig.* 3) permettent d'expliquer :

— l'écart constaté entre les deux modes d'enregistrement;

— la pente nulle de la tangente au sommet de l'enregistrement, au tambour tournant, de la détonation le long d'une génératrice de la cartouche réceptrice;

— la vitesse et la décélération apparentes de l'onde de détonation indiquées par cet enregistrement.

2° Suivant qu'il y ait ou non réamorçage de la détonation, l'expérience montre qu'il y a accélération ou décélération de l'onde de choc dans la

cartouche réceptrice. La zone précédent la section de réamorçage de la détonation serait donc le siège d'un dégagement d'énergie.

Ce résultat complète le schéma thermique de formation d'une onde de détonation précédemment proposé (6) : la tranche $(x, x + \Delta x)$, atteinte

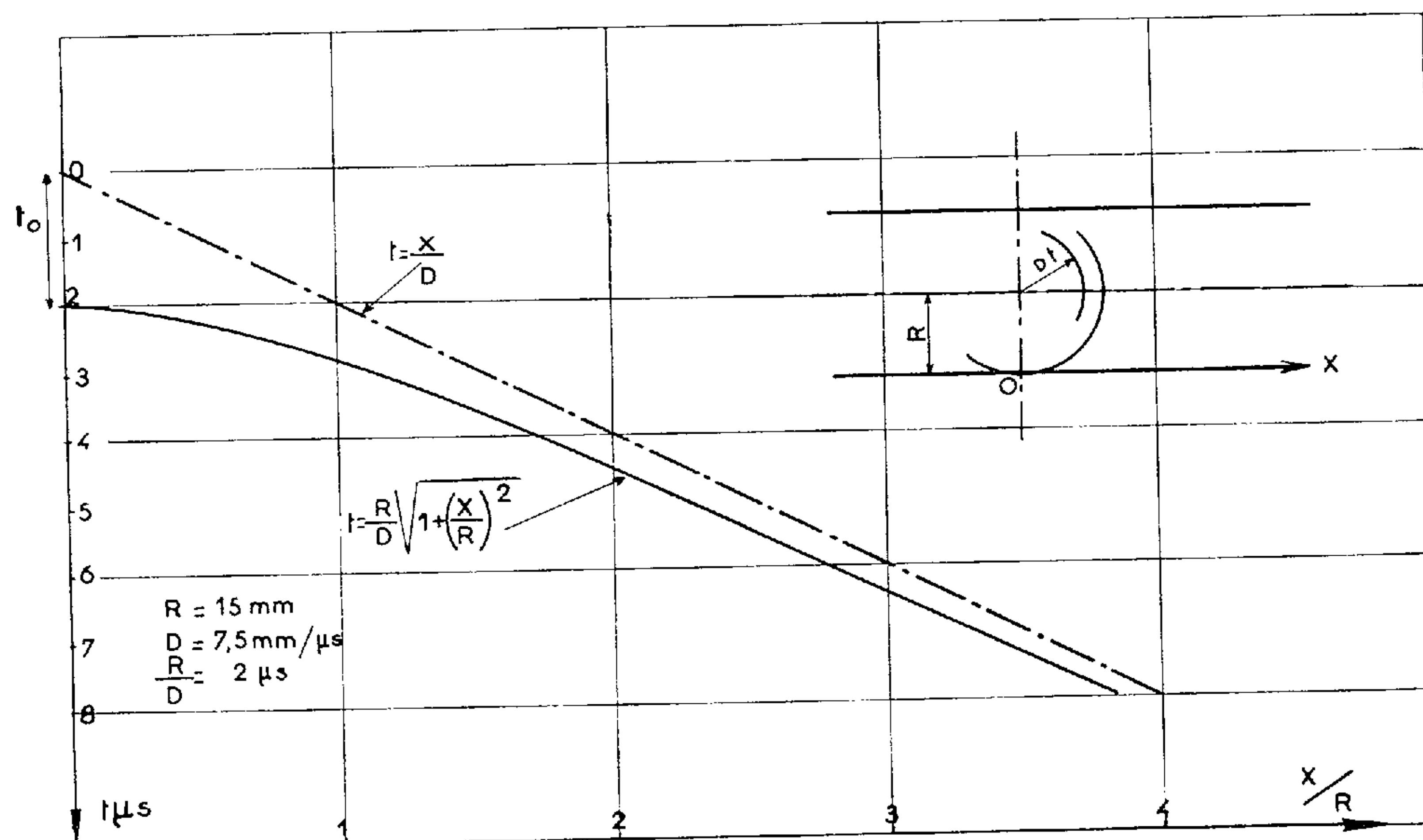


Fig. 3.

par l'onde de choc et donc conductrice (6), bénéficierait de l'énergie dégagée par une réaction chimique exothermique initiée antérieurement dans la tranche $(x - \Delta x, x)$ lors du passage de l'onde de choc.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) G. R. Mc Vey et V. M. Boyle, *Ballistic Research Laboratories*, Report 1048, novembre 1956.

(2) R. J. Eichelberger et M. Sultanoff, *Proc. Roy. Soc.*, 246, n° 1245, 1958, p. 274.

(3) W. R. Marlow et I. C. Skidmore, *Proc. Roy. Soc.*, 246, n° 1245, 1958, p. 284.

(4) M. A. Cook, D. M. Pack et W. A. Gey, *Seventh Symposium on Combustion*, 1958.

(5) S. J. Jacobs, Naval Ordnance Laboratory, Intervention au cours du 7e Symposium sur la Combustion, 1958.

(6) J. Berger, J. Favier et C. Fauquignon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1305.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur l'origine du terme séculaire pur de la perturbation du troisième ordre des grands axes.* Note (*) de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. André Danjon.

Comme le pressentait Tisserand (1), le terme séculaire pur de la perturbation du troisième ordre des grands axes provient, d'une part, de la partie séculaire de la fonction perturbatrice et, d'autre part, de la partie périodique de la fonction perturbatrice. On indique ici l'origine du terme séculaire pur qui provient de la partie séculaire de la fonction perturbatrice.

I. Les notations sont celles de notre thèse ([2]). On rappelle les relations

$$R = \sum_{p=1}^{\infty} R^{(p)}, \qquad m' m^p R_p = R^{(p)}, \qquad \partial^3 a = \frac{da}{dL}\partial^3 L + \frac{d^2 a}{dL^2}\partial L\, \partial^2 L, \qquad \partial^3 L = \sum_{i=1}^{5} (\partial^3 L)_i,$$

avec

$$(\partial^3 L)_1 = \int \frac{\partial R^{(2)}}{\partial l}\, dt, \qquad (d^3 L)_2 = \int \frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{R^{(3)}}{m}\right) dt, \qquad (\partial^3 L)_3 = \int \frac{\partial}{\partial l}(\partial R^{(1)})\, dt,$$

$$(\partial^3 L)_4 = \int \frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial R^{(2)}}{m}\right) dt, \qquad (\partial^3 L)_5 = (\partial^3 L)_{5_1} + (\partial^3 L)_{5_2} = \int \frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial^2 R^{(1)}}{m}\right) dt,$$

$(\partial^3 L)_{5_1}$ étant la partie de $(\partial^3 L)_5$ qui ne contient que $R^{(1)}$, $(\partial^3 L)_{5_2}$ la partie de $(\partial^3 L)_5$ qui contient à la fois $R^{(1)}$ et $R^{(2)}$. On pose $R_1 = \mathcal{P}(R_1) + \mathcal{S}(R_1)$, $R_2 = \mathcal{P}(R_2) + \mathcal{S}(R_2)$ avec

(1) $\mathcal{P}(R_1) =$ partie périodique de $R_1 = \sum_{\alpha,\beta} [M_{\alpha,\beta} \sin(\alpha l + \beta l') + N_{\alpha,\beta} \cos(\alpha l + \beta l')]$,

(2) $\mathcal{S}(R_1) =$ partie séculaire de $R_1 = N_{0,0}$.

$\mathcal{P}(R_2)$ s'obtient en remplaçant dans (1) $M_{\alpha,\beta}$, par $P_{\alpha,\beta}$, $N_{\alpha,\beta}$ par $Q_{\alpha,\beta}$. $\mathcal{S}(R_2)$ s'obtient en remplaçant dans (2) $N_{0,0}$ par $Q_{0,0}$. On rappelle que $D = \alpha l + \beta l'$, $A = \alpha n + \beta n'$.

II.1. $\mathcal{S}(R_1)$ introduit dans $\partial^2 L$ (théorème de Poisson) le terme séculaire mixte de rang 1 ([3])

$$m'^2 t \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha}{A}\left\{ | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | \sin D + | N_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | \cos D - \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L}\alpha (M_{\alpha,\beta}\cos D - N_{\alpha,\beta}\sin D)\right\}$$
$$+ m m' t \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha}{A}\left\{ | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' \sin D + | N_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' \cos D - \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L'}\beta (M_{\alpha,\beta}\cos D - N_{\alpha,\beta}\sin D)\right\}$$

l'opérateur $|,|$ étant la somme des opérateurs $D(,)/D(G, g)$ et $D(,)/D(\Theta, \theta_1)$ et l'opérateur $|,|'$ la somme des opérateurs $D(,)/D(G', g')$ et $D(,)/D(\Theta', \theta'_1)$.

Il introduit dans le produit $\partial L\, \partial^2 L$ le terme séculaire pur de rang 2

$$m'^3 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha^2}{A^2} | S_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | + m m'^2 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha^2}{A^2} | S_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |',$$

$S_{\alpha,\beta}$ étant la demi-somme des carrés de $M_{\alpha,\beta}$ et $N_{\alpha,\beta}$.

2. $(\partial^3 L)_1$ et $(\partial^3 L)_2$ se composent exclusivement de termes périodiques; $(\partial^3 L)_3$ se compose exclusivement, en vertu du théorème de Poisson, de termes périodiques et de termes séculaires mixtes de rang 2.

$\mathcal{P}(R_1)$ et $\mathcal{P}(R_2)$ introduisent dans $(\partial^3 L)_4$ le terme séculaire pur de rang 2

$$(3) \qquad m m'^2 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha}{A}\left\{ \alpha \frac{\partial T_{\alpha,\beta}}{\partial L} + | M_{\alpha,\beta}, P_{\alpha,\beta} | + | N_{\alpha,\beta}, Q_{\alpha,\beta} | + \frac{3\mu^2}{L^4}\frac{\alpha^2}{A} T_{\alpha,\beta}\right\}$$
$$+ m^2 m' \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha}{A}\left\{ \beta \frac{\partial T_{\alpha,\beta}}{\partial L'} + | M_{\alpha,\beta}, P_{\alpha,\beta} |' + | N_{\alpha,\beta}, Q_{\alpha,\beta} |' + \frac{3\mu'^2}{L'^4}\frac{\beta^2}{A} T_{\alpha,\beta}\right\},$$

avec $T_{\alpha,\beta} = N_{\alpha,\beta} P_{\alpha,\beta} - M_{\alpha,\beta} Q_{\alpha,\beta}$ et, dans $(\delta^3 L)_{5_2}$, le terme séculaire pur égal et de signe contraire à (3). Ils n'introduisent donc dans $(\delta^3 L)_4 + (\delta^3 L)_{5_2}$, aucun terme séculaire pur.

$\mathfrak{S}(R_1)$ introduit dans $\delta^2 L$, $\delta^2 G$, $\delta^2 \Theta$, $\delta^2 l$, $\delta^2 g$, $\delta^2 \theta_1$, $\delta^2 L'$, ..., $\delta^2 \theta'_1$ et dans les vingt produits de δL par les perturbations du premier ordre des éléments canoniques autres que L et L' des termes séculaires mixtes de rang 1 donnant naissance, dans $(\delta^3 L)_{5_1}$, à des termes périodiques, à des termes séculaires mixtes de rang 2 et à des termes séculaires purs de rang 1. Ces derniers termes séculaires purs s'entre-détruisent.

$\mathfrak{S}(R_1)$ introduit en outre dans $\delta^2 L$, ..., $\delta^2 \theta'_1$ des termes périodiques donnant naissance, dans $(\delta^3 L)_{5_1}$, à des termes périodiques et à des termes séculaires purs de rang 2. Parmi ces derniers termes séculaires purs, certains s'entre-détruisent, d'autres subsistent.

3. $\mathfrak{S}(R_1)$ introduit dans la partie $(1/m)\int[(\partial^2 R^{(1)})/(\partial l \partial L)]/\delta^2 L\, dt$ de $(\delta^3 L)_{5_1}$, que nous désignerons par (L), le terme séculaire pur

$$m'^3 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha^2}{A^2} \left\{ \frac{\partial M_{\alpha,\beta}}{\partial L} | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | + \frac{\partial N_{\alpha,\beta}}{\partial L} | N_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | - \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L} \alpha U_{\alpha,\beta} \right\}$$
$$+ m m'^2 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha^2}{A^2} \left\{ \frac{\partial M_{\alpha,\beta}}{\partial L} | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' + \frac{\partial N_{\alpha,\beta}}{\partial L} | N_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' - \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L'} \beta U_{\alpha,\beta} \right\}$$

avec $U_{\alpha,\beta} = M_{\alpha,\beta}(\partial N_{\alpha,\beta}/\partial L) - N_{\alpha,\beta}(\partial M_{\alpha,\beta}/\partial L)$. Il introduit dans la partie (G) de $(\delta^3 L)_{5_1}$ le terme séculaire pur

$$m'^3 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha}{A^2} \left\{ \alpha \left(-\frac{\partial^2 N_{0,0}}{\partial g\, \partial L} \frac{\partial S_{\alpha,\beta}}{\partial G} - \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L} V_{\alpha,\beta} \right) \right.$$
$$\left. + \frac{\partial M_{\alpha,\beta}}{\partial G} \frac{\partial}{\partial g} | N_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | - \frac{\partial N_{\alpha,\beta}}{\partial G} \frac{\partial}{\partial g} | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | \right\}$$
$$+ m m'^2 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha}{A^2} \left\{ \beta \left(-\frac{\partial^2 N_{0,0}}{\partial g\, \partial L'} \frac{\partial S_{\alpha,\beta}}{\partial G} - \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L'} V_{\alpha,\beta} \right) \right.$$
$$\left. + \frac{\partial M_{\alpha,\beta}}{\partial G} \frac{\partial}{\partial g} | N_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' - \frac{\partial N_{\alpha,\beta}}{\partial G} \frac{\partial}{\partial g} | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' \right\}$$

avec $V_{\alpha,\beta} = (\partial M_{\alpha,\beta}/\partial G)(\partial M_{\alpha,\beta}/\partial g) + (\partial N_{\alpha,\beta}/\partial G)(\partial N_{\alpha,\beta}/\partial g)$ et, dans la partie (l) de $(\delta^3 L)_{5_1}$ le terme séculaire pur

$$m'^3 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha^2}{A^2} \left\{ \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha}{A} | S_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | + \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L} \alpha U_{\alpha,\beta} \right.$$
$$\left. + M_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial L} | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | + N_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial L} | N_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | \right\}$$
$$+ m m'^2 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha^2}{A^2} \left\{ \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha}{A} | S_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' + \frac{\partial N_{0,0}}{\partial L'} \beta U_{\alpha,\beta} \right.$$
$$\left. + M_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial L} | M_{\alpha,\beta}, N_{0,0} |' + N_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial L} | N_{\alpha,\beta} N_{0,0} |' \right\}.$$

Les termes séculaires purs introduits par $\mathcal{S}(R_1)$ dans les intégrales de $(\delta^3 L)_{5_1}$ relatives aux perturbations du deuxième ordre des neuf éléments canoniques autres que L, G, l se déduisent immédiatement des trois expressions ci-dessus.

4. Le terme séculaire pur $\mathfrak{T}$ introduit par $\mathcal{S}(R_1)$ dans $(\delta^3 L)_{5_1}$ et donné à la page 181 de notre thèse résulte des trois expressions ci-dessus et des neuf qui s'en déduisent. Dans la portion

$$\mathfrak{T}_p = m'^3 \frac{t}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\alpha}{A^2} \left\{ \alpha \left| \frac{\partial S_{\alpha,\beta}}{\partial L}, N_{0,0} \right| + \| M_{\alpha,\beta}, N_{\alpha,\beta} |, N_{0,0} | - 2 \frac{dn}{dL} \frac{\alpha^2}{A} | S_{\alpha,\beta}, N_{0,0} | \right\}$$

de $\mathfrak{T}$ qui ne contient que les perturbations de la planète troublée P, $|\partial S_{\alpha,\beta}/\partial L, N_{0,0}|$ provient des parties de (L) et (l) qui contiennent δG, $\delta\Theta$, δg, $\delta\theta_1$ et des parties de (G), (Θ), (g), (θ_1) qui contiennent δL, δl; $\| M_{\alpha,\beta}, N_{\alpha,\beta}|, N_{0,0}|$ provient des parties de (G), (Θ), (g), (θ_1) qui contiennent δG, $\delta\Theta$, δg, $\delta\theta_1$ et $|S_{\alpha,\beta}, N_{0,0}|$ provient de la partie de (l) qui contient δG, $\delta\Theta$, δg, $\delta\theta_1$. De l'origine des trois expressions ci-dessus génératrices de $\mathfrak{T}_p$, on déduit aisément l'origine des six expressions de même forme génératrices de la portion $\mathfrak{T}_{pp'}$ de $\mathfrak{T}$ qui contient à la fois les perturbations de P et de la planète troublante P′ et l'origine des trois expressions de même forme génératrices de la portion $\mathfrak{T}_{p'}$ de $\mathfrak{T}$ qui ne contient que les perturbations de P′.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons l'origine du terme séculaire pur introduit dans $\delta^3 a$ par $\mathcal{T}(R_1)$.

(*) Séance du 23 février 1959.
(1) TISSERAND, *Traité de Mécanique céleste*, I, 1889, chap. XXVI, § 184, p. 429.
(2) J. MEFFROY, *Bull. Astron.*, 19, fasc. 1, 2, 3, 1955, p. 1-224.
(3) H. POINCARÉ, *Leçons de Mécanique céleste*, I, 1905, chap. V, § 104, p. 129 et chap. XI, § 185, p. 306.

RELATIVITÉ. — *Introduction d'un tenseur du quatrième ordre.*
Note (*) de M. **Louis Bel**, présentée par M. Georges Darmois.

Nous introduisons un tenseur T du quatrième ordre ayant les symétries

$$T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = T^{\beta\alpha,\lambda\mu} = T^{\alpha\beta,\mu\lambda} = T^{\lambda\mu,\alpha\beta}$$

coïncidant, quand $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$, avec le tenseur étudié antérieurement (1). Étude de la divergence de T.

1. Soient $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ (α, $\beta = 0, 1, 2, 3$) la métrique hyperbolique normale définie sur l'espace-temps de la Relativité générale, $R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure. A l'aide du tenseur de volume $\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}$ nous pouvons

construire les trois tenseurs

$$(\star R)_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\rho\sigma}R^{\rho\sigma,}{}_{\lambda\mu} \qquad (R\star)_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\lambda\mu\rho\sigma}R_{\alpha\beta,}{}^{\rho\sigma}$$

$$(\star R\star) = \frac{1}{4}\eta_{\alpha\beta\rho\sigma}\eta_{\lambda\mu\gamma\delta}R^{\rho\sigma,\gamma\delta}.$$

Manifestement,

$$(\star R)_{\alpha\beta,\lambda\mu} = (R\star)_{\lambda\mu,\alpha\beta} \qquad (\star R\star)_{\alpha\beta,\lambda\mu} = (\star R\star)_{\lambda\mu,\alpha\beta},$$

si $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$ ($R_{\alpha\beta} = g^{\rho\sigma}R_{\alpha\rho,\beta\sigma}$, λ Cte), on a

(1) $$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} + (\star R\star)_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0 \quad (^2), \qquad (\star R)_{\alpha\beta,\lambda\mu} - (R\star)_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

Dans ce qui va suivre, nous aurons besoin des formules

(2) $$(\star R\star)^{\alpha\beta,}{}_{\lambda\mu}(\star R\star)_{\alpha\beta,}{}^{\lambda\nu} + R^{\alpha\beta,}{}_{\lambda\mu}R_{\alpha\beta,}{}^{\lambda\nu} = 4Ag^{\nu}_{\mu}.$$

(3) $$\left\{\begin{aligned} &(\star R)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(\star R)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + (\star R)^{\alpha\rho,\mu\sigma}(\star R)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} \\ &\quad + (R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + (R\star)^{\alpha\rho,\mu\sigma}(R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} \\ &\quad - R^{\alpha\rho,\lambda\sigma}R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + R^{\alpha\rho,\mu\sigma}R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} \\ &\quad - (\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(\star R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + (\star R\star)^{\alpha\rho,\mu\sigma}(\star R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} = -A4g^{\alpha\beta}g^{\lambda\mu} \\ &\qquad\qquad \left(A \equiv \frac{1}{8}R_{\alpha\beta,\lambda\mu}R^{\alpha\beta,\lambda\mu}\right). \end{aligned}\right.$$

2. Considérons les identités de Bianchi,

(4) $$\nabla_\alpha R_{\gamma\delta,\rho\sigma} + \nabla_\gamma R_{\delta\alpha,\rho\sigma} + \nabla_\delta R_{\alpha\gamma,\rho\sigma} = 0,$$

$\eta_{\alpha\beta\lambda\mu}$ étant à dérivée covariante nulle, elles peuvent s'écrire

(5) $$\nabla_\alpha(\star R\star)^{\beta\alpha,\lambda\mu} = 0.$$

En contractant dans (4) α et ρ, il vient

(6) $$\nabla_\alpha R_{\gamma\delta,}{}^{\alpha}{}_{\sigma} = \mathcal{J}_{\gamma\delta,\sigma} \qquad (\mathcal{J}_{\gamma\delta,\sigma} \equiv \nabla_\gamma R_{\delta\sigma} - \nabla_\delta R_{\gamma\sigma}).$$

Comme conséquences de (5) et (6), nous avons

(7) $$R_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}\nabla_\alpha R^{\alpha\rho,\lambda\sigma} = R_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}\mathcal{J}^{\lambda\sigma,\rho},$$

(8) $$(\star R\star)_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}\nabla_\alpha(\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma} = 0.$$

Intégrons par parties les premiers membres,

$$R_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}\nabla_\alpha R^{\alpha\rho,\lambda\sigma} = \nabla_\alpha(R^{\alpha\rho,\lambda\sigma}R_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}) - R^{\alpha\rho,\lambda\sigma}\nabla_\alpha R_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma},$$

$$(\star R\star)_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}\nabla_\alpha(\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma} = \nabla_\alpha((\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(\star R\star)_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}) - (\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}\nabla_\alpha(\star R\star)_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}.$$

Mais compte tenu, d'une part, de l'antisymétrie en α et ρ et, d'autre part, des identités de Bianchi, (7) et (8) deviennent

(9) $$\nabla_\alpha(R^{\alpha\rho,\lambda\sigma}R_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}) - \frac{1}{2}R^{\alpha\rho,\lambda\sigma}\nabla_\beta R_{\alpha\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} = R_{\beta\rho}{}^{\mu}{}_{\sigma}\mathcal{J}^{\lambda\sigma,\rho}$$

(10) $$\nabla_\alpha((\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(\star R\star)_{\beta\rho}{}^{\mu}{}_{,\sigma}) - \frac{1}{2}(\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}\nabla_\beta(\star R\star)_{\alpha\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} = \frac{1}{2}(\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}G_{\alpha\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma},$$

où

$$G_{\alpha\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} \equiv \nabla_\alpha(\star R\star)_{\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + \nabla_\beta(\star R\star)_{\rho\alpha,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + \nabla_\rho(\star R\star)_{\alpha\beta,}{}^{\mu}{}_{\sigma}. \tag{11}$$

Additionnons (9) et (10) et ajoutons au résultat la relation obtenue en échangeant les indices λ et μ. Compte tenu de (2), on peut donner au résultat la forme

$$\nabla_\alpha T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = L^{\lambda\mu,\beta}, \tag{12}$$

où

$$T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = R^{\alpha\rho,\lambda\sigma}R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + R^{\alpha\rho,\mu\sigma}R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} + (\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(\star R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + (\star R\star)^{\alpha\rho,\mu\sigma}(\star R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} - 2A g^{\alpha\beta}g^{\lambda\mu} \tag{13}$$

$$L^{\lambda\mu,\beta} = R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}\mathcal{J}^{\lambda\sigma,\rho} + R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma}\mathcal{J}^{\mu\sigma,\rho} + \frac{1}{2}[(\star R\star)_{\alpha\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma}G^{\alpha\beta\rho,\mu\sigma} + (\star R\star)_{\alpha\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}G^{\alpha\beta\rho,\lambda\sigma}]. \tag{14}$$

On vérifie aisément

$$T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = T^{\beta\alpha,\lambda\mu} = T^{\alpha\beta,\mu\lambda} = T^{\lambda\mu,\alpha\beta},$$
$$L^{\lambda\mu,\beta} = L^{\mu\lambda,\beta}.$$

A l'aide de (3), nous pouvons donner au tenseur $T^{\alpha\beta,\lambda\mu}$ la forme

$$\begin{aligned} T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}[&R^{\alpha\rho,\lambda\sigma}R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + R^{\alpha\rho,\mu\sigma}R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} \\ &+ (\star R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(\star R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + (\star R\star)^{\alpha\rho,\mu\sigma}(\star R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} \\ &+ (\star R)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(\star R)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + (\star R)^{\alpha\rho,\mu\sigma}(\star R)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} \\ &+ (R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}(R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + (R\star)^{\alpha\rho,\mu\sigma}(R\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}]. \end{aligned} \tag{15}$$

3. Soit u un vecteur de carré $+1$ et considérons les quatre tenseurs de composantes

$$\begin{cases} Y_{\beta\mu} = R_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda, & X_{\beta\mu} = (\star R\star)_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda; \\ Z_{\beta\mu} = -(\star R)_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda, & Z'_{\beta\mu} = -(R\star)_{\alpha\beta,\lambda\mu}u^\alpha u^\lambda. \end{cases} \tag{16}$$

Nous avons démontré dans une Note précédente ([3]) que le carré spatio-temporel de chacun de ces tenseurs est positif ou nul et ceci seulement si le tenseur correspondant est nul. Si les quatre carrés sont nuls, le tenseur de courbure lui-même est nul.

Considérons maintenant le scalaire

$$V(\vec{u}) = T^{\alpha\beta,\lambda\mu}u_\alpha u_\beta u_\lambda u_\mu.$$

D'après les relations de définition (15) et (16), il vient

$$V(\vec{u}) = Y^{\rho\sigma}Y_{\rho\sigma} + X^{\rho\sigma}X_{\rho\sigma} + Z^{\rho\sigma}Z_{\rho\sigma} + Z'^{\rho\sigma}Z'_{\rho\sigma}.$$

On voit que ce scalaire est positif ou nul et n'est nul que si $R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0$. Il n'est autre que le scalaire que nous avions proposé d'appeler densité d'énergie associée à $\vec{u}$ ([3]).

Enfin si $R_{\alpha\beta} = \lambda g_{\alpha\beta}$, de (6), il vient

$$\mathcal{J}_{\gamma\delta,\sigma} = 0$$

et de (1), (4) et (11)

$$G_{\alpha\beta\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} = 0.$$

Donc

$$L^{\lambda\mu,\beta} = 0$$

et, par conséquent, (12) devient

$$\nabla_\alpha T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0,$$

où, d'après (1) et (13), $T^{\alpha\beta,\lambda\mu}$ peut s'écrire

$$T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = 2(R^{\alpha\rho,\lambda\sigma} R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + R^{\alpha\rho,\mu\sigma} R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} - A g^{\alpha\beta} g^{\lambda\mu})$$

ou encore, d'après (1) et (15),

$$T^{\alpha\beta,\lambda\mu} = R^{\alpha\rho,\lambda\sigma} R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + R^{\alpha\rho,\mu\sigma} R^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma} + \overset{\star}{R}{}^{\alpha\rho,\lambda\sigma} \overset{\star}{R}{}^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} + \overset{\star}{R}{}^{\alpha\rho,\mu\sigma} \overset{\star}{R}{}^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\lambda}{}_{\sigma}$$
$$\left(\overset{\star}{R}{}^{\alpha\rho,\lambda\sigma} \equiv (\star R)^{\alpha\rho,\lambda\sigma} = (R\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma}\right).$$

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) BEL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1094.

(2) LANCZOS, *Annals Math.*, 1938.

(3) BEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3015.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'invariance de chiralité des interactions mésons π-nucléons.* Note (*) de M. **KUO-HSIEN TZOU**, présentée par M. Louis de Broglie.

On démontre que l'invariance de chiralité des fermions et l'indépendance de charge conduisent à la conservation de parité et à l'identité d'hélicités du neutron et du proton dans les interactions π-nucléons.

1. L'invariance de « chiralité » des fermions (invariance par rapport à la transformation $\psi \to \zeta\gamma_5\psi$, $|\zeta| = 1$) amène les interactions faibles à la théorie V-A (1), (2), qui est en accord avec presque toutes les données expérimentales. On a généralisé cette invariance aux interactions fortes et montré qu'elle n'est pas toujours incompatible avec la conservation de parité (3). Nous étudierons les conséquences de cette invariance et du principe de l'indépendance de charge dans les interactions mésons π-nucléons.

2. Le lagrangien d'interaction, invariant de Lorentz et conservant la charge, doit être, en cas général,

(1) $$\mathbf{L} = \mathbf{L}_C + \mathbf{L}_0,$$

(2) $$\mathbf{L}_C = \overline{\psi}_p(g_S + ig_P\gamma_5)\psi_n\mathbf{\Phi} + i\overline{\psi}_p\gamma_\mu(g_V^+ + g_A\gamma_5)\psi_n\partial_\mu\mathbf{\Phi} + \text{c. c.},$$

(3) $$\mathbf{L}_0 = \overline{\psi}_n(g_S^0 + ig_P^0\gamma_5)\psi_n\mathbf{\Phi}_3 + \overline{\psi}_p(g_S^{0'} + ig_P^{0'}\gamma_5)\psi_p\mathbf{\Phi}_3 + i\overline{\psi}_n\gamma_\mu(g_V^0 + g_A^0\gamma_5)\psi_n\partial_\mu\mathbf{\Phi}_3 + i\overline{\psi}_p\gamma_\mu(g_V^{0'} + g_A^{0'}\gamma_5)\psi_p\partial_\mu\mathbf{\Phi}_3.$$

ψ_n et ψ_p sont les champs du neutron et du proton, Φ celui des $\pi^{\pm}$ et Φ_3 le champ réel de π^0. Les constantes g^0 et $g^{0\prime}$ sont réelles.

Pour les transformations de chiralité du neutron et du proton, on doit distinguer quatre possibilités différentes :

$$(a)\quad \psi_n \to \gamma_5\psi_n,\quad \psi_p \to \gamma_5\psi_p; \qquad (b)\quad \psi_n \to -\gamma_5\psi_n,\quad \psi_p \to -\gamma_5\psi_p;$$
$$(c)\quad \psi_n \to \gamma_5\psi_n,\quad \psi_p \to -\gamma_5\psi_p; \qquad (d)\quad \psi_n \to -\gamma_5\psi_n,\quad \psi_p \to \gamma_5\psi_p.$$

L'invariance sous $\psi_n \to +\gamma_5\psi_n$ implique que seule la composante d'hélicité gauche du neutron intervient dans les interactions; dans le cas $\psi_n \to -\gamma_5\psi_n$, ce sera la composante d'hélicité droite qui est effective. Il en est de même pour le proton. (L'hélicité d'une particule de masse propre non nulle se réfère ici toujours au cas extrême-relativiste.)

L'invariance de L_C par rapport à (a), c'est-à-dire, aux deux transformations de (a) séparées et à la fois combinées, est réalisée, si $g_S = g_P = 0$ et $g_V = g_A$. Pour l'invariance de L_0, on doit avoir $g_S^0 = g_P^0 = g_S^{0\prime} = g_P^{0\prime} = 0$. Dans ce cas, les lagrangiens deviennent

$$(4)\qquad L_C = ig_V\overline{\psi}_p\gamma_\mu(1+\gamma_5)\psi_n\,\partial_\mu\Phi + ig_V^*\overline{\psi}_n\gamma_\mu(1+\gamma_5)\psi_p\,\partial_\mu\Phi^*,$$

$$(5)\qquad L_0 = i\overline{\psi}_n\gamma_\mu(g_V^0+g_A^0\gamma_5)\psi_n\,\partial_\mu\Phi_3 + i\overline{\psi}_p\gamma_\mu(g_V^{0\prime}+g_A^{0\prime}\gamma_5)\psi_p\,\partial_\mu\Phi_3.$$

On démontre aussi que l'invariance de L_C par rapport à (c) sera réalisée, si $g_S = ig_P$ et $g_V = g_A = 0$. Dans ce cas,

$$(6)\qquad L_C = g_S\overline{\psi}_p(1+\gamma_5)\psi_n\Phi + g_S^*\overline{\psi}_n(1-\gamma_5)\psi_p\Phi^*.$$

L_0 est toujours donné par l'expression (5) qui est en fait invariante dans toutes les quatre possibilités (a)-(d).

Dans le cas (b), L_C s'obtient de (6) par un changement de signe des γ_5; et de même dans le cas (d).

3. Nous introduisons maintenant la condition de l'indépendance de charge et en étudions les conséquences dans les interactions π-nucléons. Posons $\Phi = \Phi_1 + i\Phi_2$, $\Phi^* = \Phi_1 - i\Phi_2$. Il est facile de démontrer que le lagrangien total (4) + (5) est indépendant de charge, si

$$g_V = g_V^* = g_V^0 = g_A^0 = -g_V^{0\prime} = -g_A^{0\prime}\,(\equiv g).$$

Le lagrangien d'interaction, qui est invariant par rapport aux transformations de chiralité (a) et qui est à la fois indépendant de charge, s'écrit maintenant

$$(7)\qquad L = ig\overline{\psi}\gamma_\mu(1+\gamma_5)\,\partial_\mu(\vec{\tau}.\vec{\Phi})\psi,$$
$$\psi = \begin{bmatrix}\psi_n\\ \psi_p\end{bmatrix},\qquad \vec{\Phi} = [\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3].$$

$\vec{\tau}$ est le vecteur isospin. Dans la possibilité (b), le lagrangien d'interaction est également (7) mais avec un signe « moins » devant γ_5.

Les interactions, qui sont invariantes par rapport aux transformations (*c*) ou (*d*), ne peuvent pas être indépendantes de charge, car, dans ce cas, les $\pi^{\pm}$ n'ont que des couplages S et P avec les nucléons, tandis que, pour π^0, seuls V et A interviennent.

L'indépendance de charge exclut donc la possibilité que les composantes d'hélicités opposées du neutron et du proton interviennent dans les interactions avec mésons π.

4. Dans le lagrangien (7), la partie V n'a pas de contribution aux effets physiques du premier ordre (en *g*). Elle peut être éliminée à cet ordre par la transformation canonique

$$\psi \to e^{ig(\vec{\tau}.\vec{\Phi})}\psi, \qquad \overline{\psi} \to \overline{\psi}e^{-ig(\vec{\tau}.\vec{\Phi})}.$$

Ainsi, au premier ordre, seul A intervient et la parité est conservée dans les interactions π-nucléons.

L'idée de courant total vectoriel isotopique conservatif [2] permettra d'éliminer complètement le couplage V. Cela consiste à construire un tel courant $\vec{J}_\mu^{(V)}$ et à poser, comme lagrangien d'interaction semblable à (7),

$$L = g\left(\vec{J}_\mu^{(V)} + \vec{J}_\mu^{(A)}\right).\partial_\mu\vec{\Phi}, \tag{8}$$

$\vec{J}_\mu^{(A)}$ étant complètement déterminé uniquement par l'invariance de chiralité (*a*) ou (*b*) [3]. Dans ce cas, le couplage V ne contribue en rien dans tous les ordres et le conservation de parité est ainsi entièrement assurée.

5. Des considérations semblables peuvent s'appliquer aussi aux mésons de spin 1. Le lagrangien d'interaction, invariant de chiralité et indépendant de charge, est dans ce cas

$$L = ig\overline{\psi}\gamma_\mu(1+\gamma_5)\left(\vec{\tau}.\vec{\Phi}_\mu\right)\psi, \tag{9}$$

avec neutron et proton également de même hélicité. Cette interaction ne conserve pas la parité. L'hypothèse du spin 1 pour mésons π, dans cette conjoncture, doit donc être écartée.

6. *Conclusion.* — Si l'on impose aux interactions π-nucléons l'invariance de chiralité et l'indépendance de charge et admet la possibilité d'un courant total vectoriel isotopique conservatif, on pourra conclure (i) que ces interactions conserveront la parité; (ii) que seules les composantes de même hélicité du neutron et du proton interviendront dans ces interactions; et (iii) que le couplage A sera seul effectif avec mésons π de spin 0, spin 1 étant exclu par ces principes d'invariance mêmes.

On pourrait, à cette occasion, avoir l'opinion qu'au départ et en cas général toutes les interactions (faibles, fortes, etc.), ne conserveraient pas la parité et que la conservation de celle-ci ne se réaliserait que dans des cas particuliers grâce au concours réuni d'un certain nombre de principes

restrictifs. Un exemple en est fourni par les interactions π-nucléons sous l'invariance de chiralité des nucléons et sous l'indépendance de charge. Un autre exemple de la conservation de parité est l'interaction électromagnétique où l'invariance de jauge exclut le couplage A qui ne conserve pas la parité et où l'invariance de chiralité de l'électron exclut tous les couplages directs (tensoriel ou pseudotensoriel) de moments magnétiques supplémentaires avec $(\vec{E}, \vec{H})$.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) E. C. G. SUDARSHAN et R. E. MARSHAK, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1860.

(2) R. P. FEYNMAN et M. GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193.

(3) B. STECH, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 1959, p. 63.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarque sur le paramagnétisme de Pauli d'un gaz d'électrons.* Note (*) de M. **JEAN PERETTI**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que le paramagnétisme de Pauli d'un gaz d'électrons n'est pas entièrement défini quand on ne tient compte que des interactions purement électrostatiques.

1. On considère un système d'électrons soumis au potentiel périodique statique d'un réseau cristallin. L'hamiltonien du système peut s'écrire

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k \mathrm{E}(k)\,[a^*_{k+}a_{k+} + a^*_{k-}a_{k-}] \tag{1}$$

où a^*_{k+} (a^*_{k-}) et a_{k+} (a_{k-}) sont les opérateurs de création et d'annihilation de Fermi dans un état de Bloch k, d'énergie E (k) avec un spin parallèle (ou antiparallèle) à la direction Oz. Un champ magnétique extérieur constant dirigé suivant Oz donne lieu, si l'on ne tient compte que de l'interaction du spin et du champ magnétique, à l'énergie

$$\mathcal{H}_1 = -h\sum_k (a^*_{k+}a_{k+} - a^*_{k-}a_{k-}) \tag{2}$$

où h est proportionnel au champ extérieur. Les deux opérateurs $\mathrm{N}_+ = \sum_k a^*_{k+}a_{k+}$ et $\mathrm{N}_- = \sum_k a^*_{k-}a_{k-}$ qui représentent le nombre d'électrons ayant respectivement leur spin parallèle et antiparallèle à Oz, sont des constantes du mouvement

$$[\mathcal{H}, \mathrm{N}_+] = [\mathcal{H}, \mathrm{N}_-] = 0; \qquad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1. \tag{3}$$

Il est donc nécessaire de considérer deux potentiels chimiques μ_+ et μ_-, dans l'expression de la grande fonction de partition

$$(4)\qquad Z = e^{-q} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta[\mathcal{H}_0+\mathcal{H}_1-\mu_+N_+-\mu_-N_-]}$$

le grand potentiel q est une fonction $F(x_+, x_-) = f(x_+) + f(x_-)$ des variables

$$(5)\qquad x_+ = \mu_+ + h, \qquad x_- = \mu_- - h.$$

2. On obtient l'équilibre isotherme du système en écrivant que la somme des nombres moyens n_+ et n_- d'électrons dans les deux états de spin est n, nombre total d'électrons du système, soit

$$(6)\qquad n_+ + n_- = -\frac{1}{\beta}\left[\frac{df(x_+)}{dx_+} + \frac{df(x_-)}{dx_-}\right] = n.$$

L'équation (6) est insuffisante pour déterminer x_+ et x_-. Si l'on impose arbitrairement la relation supplémentaire

$$(7)\qquad x_+ = x_-$$

qui correspond à la condition que q soit stationnaire, compte tenu de (6) et à l'équilibre observé quand $h = 0$, on trouve, que quel que soit h, $n_+ = n_-$, c'est-à-dire que le système possède un paramagnétisme nul. Mais la condition (7) peut être remplacée par d'autres tout aussi arbitraires, donnant des valeurs différentes pour le paramagnétisme du système.

3. Le résultat précédent ne peut tomber en défaut que si N_+ et N_- ne sont pas séparément des constantes du mouvement, bien que leur somme $N = N_+ + N_-$ le soit toujours. Pour ce cas il n'existe qu'un seul potentiel chimique μ ; l'équation (7) doit être remplacée par

$$(8)\qquad \mu_+ = \mu_- = \mu$$

et l'on retrouve la valeur habituelle du paramagnétisme. Il existe donc pour un cristal réel des interactions telles que (3) cesse d'être vérifiée. Ces interactions ne sont pas de nature électrostatique, car les actions coulombiennes de corrélation ou d'échanges sont représentées de façon générale par la perturbation

$$(8)\qquad \mathcal{H}_3 = \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3, k_4\\ \sigma, \sigma' = \pm}} A(k_1, k_2; k_3, k_4)\, a^*_{k_1\sigma} a_{k_3\sigma} a^*_{k_2\sigma'} a_{k_4\sigma'}$$

telle que

$$(10)\qquad [\mathcal{H}_3, N_+] = [\mathcal{H}_3, N_-] = 0.$$

Par contre : les interactions dipolaires magnétiques ne satisfont pas à (3). Bien que très faibles, elles sont suffisantes pour établir un équilibre thermodynamique stable satisfaisant à la relation (8).

(*) Séance du 23 février 1959.

THERMODYNAMIQUE. — *Chaleurs de fusion et critère entropique des halogénures de plomb.* Note (*) de Mme **Madeleine Blanc** et M. **Georges Petit**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Ce travail a eu pour but de déterminer de façon précise, grâce à la méthode de cryométrie à haute température, les chaleurs de fusion de certains sels de métaux lourds et les rapports possibles entre la structure cristalline et l'énergétique de ce changement de phase.

Nous avons déjà publié précédemment les chaleurs de fusion des halogénures d'argent ([1]). Cette fois nos investigations ont porté sur les sels de plomb (chlorure, bromure, iodure). Le fluorure ayant déjà été étudié par l'un d'entre nous, par dépouillement du diagramme thermique F_2Pb-FNa ([2]).

Certains auteurs ont déjà donné les chaleurs et températures de fusion de ces sels métalliques, mais les discordances relevées entre eux au sujet de ces deux paramètres rendaient trop incertaine l'évaluation de l'entropie de fusion sur laquelle repose la théorie thermodynamique de ce changement de phase ([3]), ([4]).

Nous pouvions songer tout d'abord, comme hypothèse de travail, qu'il était intéressant de suivre systématiquement les relations existant entre d'une part, l'écart séparant l'entropie de fusion expérimentale de l'entropie théorique calculée en admettant que le critère s'applique et, d'autre part, le caractère covalentiel de la liaison chimique unissant les atomes responsables dans le cristal.

En fait, le problème est indéterminé dans le cas le plus général puisqu'il est nécessaire de connaître et la structure du cristal et du liquide ([4]).

Aussi n'avons-nous donné ici que les résultats expérimentaux issus de la cryométrie à haute température.

D'un point de vue technique nous noterons que ces sels sont oxydables et volatils peu au-dessus de leur point de fusion de telle sorte qu'il était nécessaire d'opérer cette fusion sans surchauffe notable et de travailler constamment en atmosphère d'argon.

Le creuset laboratoire était en graphite « Carbone Lorraine » pur imperméabilisé.

Naturellement les substances dissoutes ne devaient point donner naissance à des cristaux mixtes.

Ce furent :

a. Les chlorures de sodium et de lithium pour le chlorure de plomb;

b. Les bromures de sodium et de potassium pour le bromure de plomb;

c. Les iodures de rubidium et de cæsium pour l'iodure de plomb.

Pour chaque sel étudié, les deux dépressions thermiques molaires limites étant alors *des maxima identiques correspondant* à des chaleurs, donc des entropies de fusion minima ([13]).

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats trouvés par nous-mêmes (résultats en chiffres gras) et ceux des différents auteurs.

Nom de la substance.	T°(K).	L_f (cal/mol).	$\frac{1}{3}S_f$.	Auteurs.	Formes cristallines.	Paramètres cristallins (Å).
F_2Pb	**1091**	**4160**	1,27	(2)	Cubique face centrée	–
	1 097	1 700	–	(5)	Masses amorphes	–
	1 099	3 000	–	(6)	–	–
Cl_2Pb	**768**	**5700**	2,51	–	Orthorhombique	$a=4,49$
	768	5 810	–	(7)	–	$b=7,66$ (11)
	768	5 150	–	(8)	–	$c=9,15$
Br_2Pb	**640**	**4960**	2,58	–	Orthorhombique	–
	763	4 515	–	(7)	–	$a=4,706$ (11)
	763	5 101	–	(9)	–	$b=7,989$
	763	3 650	–	(8)	–	$c=9,475$
I_2Pb	**680**	**3870**	1,88	–	Hexagonal	$a=4,59$ (12)
	648	5 280	–	(7)	–	$c=6,78$
	685	6 010	–	(10)	–	–

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) Mme Blanc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 273.

(2) Mme Blanc, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1956.

(3) Mme Darmois-Sutra, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1027; *J. Chim. Phys.*, 49 C, 1952, p. 38; *Colloque d'Électrolyse du C. N. R. S.*, Paris, 1952.

(4) Mme Geneviève Darmois et Georges Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 511.

(5) Sandonini, *Gazz. Chim. Ital.*, 41, (11), 1911, p. 144.

(6) *Inst. Obs. Néorg. Kim. S. S. Kurnakof. Fiz. Kim. Anal. S. S. S. R.*, 27, 1956, p. 223.

(7) Ehrhardt, *Amr. Physik Chem.* (N. F.), 24, 1885, p. 215.

(8) Goodwin et Kalmus, *Phys. Rev.*, 28, 1909, p. 1.

(9) Weber, *Z. Anorg. Chem.*, 21, 1899, p. 305.

(10) Bureau of Mines, *Bull.*, 476, 1949, p. 96.

(11) Brakken et Harang, *Z. Krist.*, 68, 1928, p. 123.

(12) Terpstra et Westenbrink, *K. Akad. Wetensch. Amsterdam Wisk. Nat. K.*, 35, 1926, p. 75.

(13) Notons incidemment que l'iodure de sodium et le chlorure de plomb donnent des cristaux mixtes avec l'iodure de plomb. L'erreur relative portant sur ces diverses déterminations est de 5 % environ pour les mesures effectuées par la méthode de cryométrie à haute température. Elle est plus élevée pour le fluorure de plomb (environ 10 %) où nous avons fait appel à l'analyse d'un diagramme thermique.

ACOUSTIQUE. — *Influence de la turbulence sur l'amortissement du son dans l'atmosphère libre.* Note (*) de M. **Michel Jorand**, présentée par M. André Danjon.

Les théories classiques ayant échoué pour expliquer l'amortissement des sons dans l'atmosphère libre, on suggère, dans ce but, de faire intervenir la turbulence de l'air.

Les théories multiples développées jusqu'ici pour expliquer l'amortissement du son n'ont pas encore pu rendre compte du fort amortissement qu'on observe (1 à 10 dB tous les 100 m selon von Spandöck) ([1]).

Rappelons les principales; la viscosité (Stokes), la conductivité thermique, le rayonnement thermique, la diffusion réciproque des divers constituants de l'air, l'activation de ses molécules. Ces théories donnent un coefficient d'amortissement trop petit qui devrait augmenter rapidement dans la gamme des sons audibles.

Sans doute ces théories peuvent-elles s'appliquer à une atmosphère parfaitement au repos, mais il nous a semblé qu'en fait l'atmosphère réelle est toujours plus ou moins agitée par des mouvements turbulents. Ceux-ci modifient beaucoup les propriétés cinématiques de l'air, notamment sa viscosité. Les « coefficients de viscosité turbulente » qui ont été trouvés permettent, si on les introduits brutalement à la place du coefficient de viscosité moléculaire, d'obtenir des amortissements nettement plus grands que ceux que montre l'expérience.

Il nous a semblé utile d'admettre qu'on pouvait considérer, dans une atmosphère turbulente, le coefficient de viscosité comme une fonction de l'échelle L à laquelle on le considère.

Étant donnée l'irrégularité de ce phénomène, nous avons essayé d'utiliser l'« analyse dimensionnelle » ([2]).

Les dimensions du coefficient de viscosité cinématique ν_L sont L^2T^{-1}. L'analyse dimensionnelle nous dit que la vitesse de transfert de l'énergie par unité de masse vers des tourbillons de plus en plus petits doit être constante. Or, les dimensions de cette vitesse de transfert sont L^2T^{-3}. L'unité de temps T devra donc varier comme $L^{2/3}$. Par conséquent, ν_L devra varier comme $L^{4/3}$.

La justification détaillée de ces affirmations se trouve dans deux articles que je viens de soumettre à *la Météorologie* et aux *Annales de Géophysique*.

Nous admettrons donc qu'on peut remplacer le coefficient de viscosité cinématique, qui correspondait à la seule agitation moléculaire, par ce nouveau coefficient qui est proportionnel à $L^{4/3}$.

En considérant cette seule cause d'absorption dans l'affaiblissement du son et en prenant pour échelle L la longueur d'onde $\lambda = V/N$ du son considéré nous trouvons pour le coefficient d'amortissement du son

$$\alpha = kN^{\frac{2}{3}}$$

et non plus

$$\alpha' = k'N^2.$$

Le coefficient d'amortissement ainsi trouvé ne varie plus que très peu dans la gamme des sons audibles, ce qui est conforme à ce que montre l'observation.

Pour conclure et rendre plus claire cette Note, rappelons sommairement les grandes lignes de notre analyse.

Nous avons, en admettant que l'atmosphère libre peut être considérée comme turbulente, remplacé le coefficient de viscosité classique ν, qui était constant et ne correspondait qu'à la seule agitation thermique, par le coefficient de viscosité cinématique à l'échelle L, ν_L, qui, lui, est variable et fonction de l'échelle L. Pour estimer ce dernier nous avons appliqué l'analyse dimensionnelle dans laquelle l'hypothèse de la constance (statistique) de la turbulence présente nous a permis d'établir une relation entre l'échelle T du temps et celle L des longueurs dont nous avons déduit la variation du coefficient de viscosité cinématique ν_L avec l'échelle L considérée. Cela permet d'expliquer les amortissements sonores qu'on observe dans l'atmosphère libre.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) VON SPANDÖCK, *Z. angew. Phys.*, 3, n° 6, 1951, p. 228.

(2) BIRKHOFF, *Hydrodynamics*, Princeton University Press, trad. franç., Dunod, 1955, chap. I, § 10; BRIDGMAN, *Dimensional analysis*, New Haven, 1931.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur une méthode de détection des ondes de choc non ionisantes et sur l'emploi des ondes radioélectriques pour leur étude.* Note de M. **ROGER DER AGOBIAN**, présentée par M. Francis Perrin.

On sensibilise la détection des ondes de choc non ionisantes en créant sur leur parcours un plasma auxiliaire autonome. On étudie conjointement par exploration radioélectrique et par observation optique les modifications produites dans une tranche mince de plasma au passage de l'onde de choc.

On sait qu'une décharge de condensateur dans un tube à gaz donne naissance à une onde de choc. Cette onde peut être suffisamment puissante pour produire sur son passage des phénomènes d'ionisation qui permettent de suivre son déplacement. L'étude de ce type d'onde a été faite par différents chercheurs (1), (2), (3).

Des ondes de choc de puissance insuffisante pour provoquer des phénomènes d'ionisation ont pu cependant être observées dans des conditions expérimentales telles qu'elles se propageaient dans un volume gazeux où existait une ionisation parasite (4); ayant observé nous-même ce phénomène, nous avons été conduit à sensibiliser systématiquement leur détection en leur offrant de se propager à travers un volume de gaz préalablement ionisé. Cette méthode de sensibilisation consiste à créer par une décharge auxiliaire un plasma gazeux « autonome » (en désignant ainsi un plasma abandonné à sa décroissance spontanée); on peut alors étudier l'interaction de ce plasma et d'une onde radioélectrique ultracourte,

notamment au passage dans le plasma d'une onde de choc créée par une décharge de condensateur.

On sait que lors de sa propagation dans un plasma une onde radio-électrique ultracourte agit sur les électrons libres et réciproquement. De l'étude de ces interactions on peut déduire des renseignements sur les paramètres fondamentaux du plasma.

Conjointement à cette méthode radioélectrique nous utilisons une méthode optique pour l'étude de la lumière émise par le plasma. La méthode a été mise en œuvre de la façon suivante (*fig.* 1) :

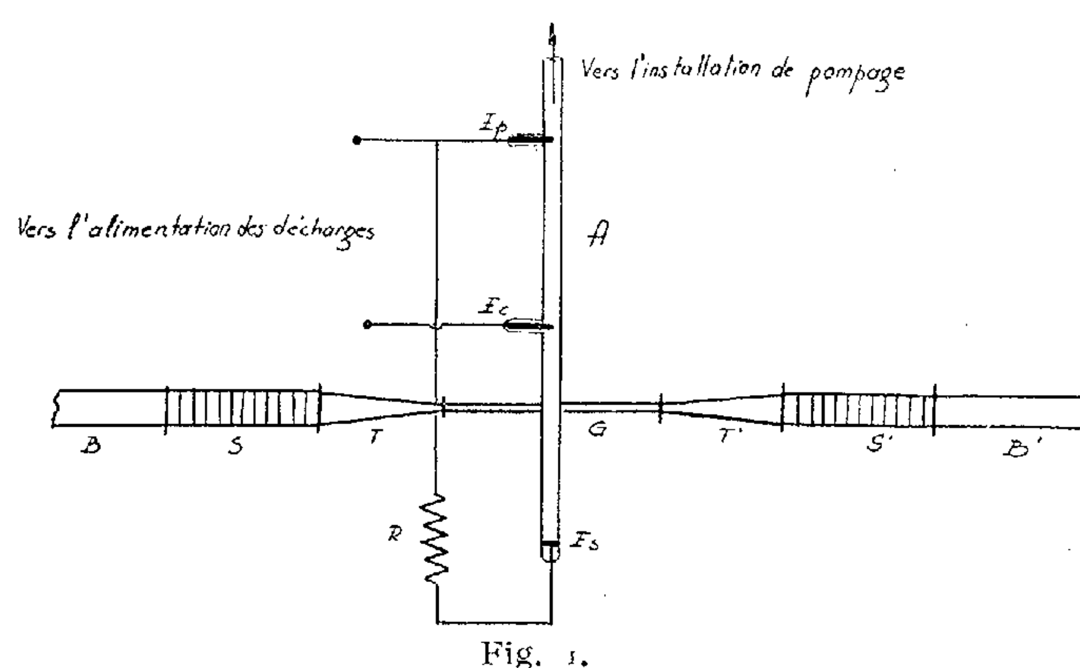


Fig. 1.

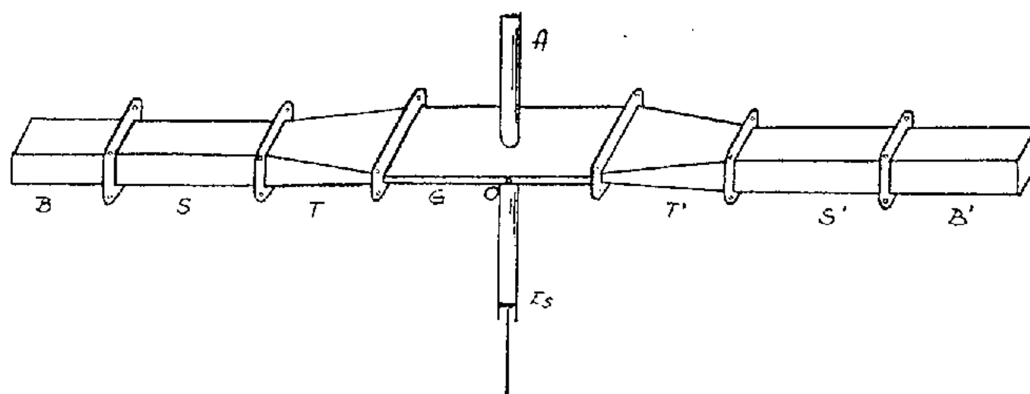


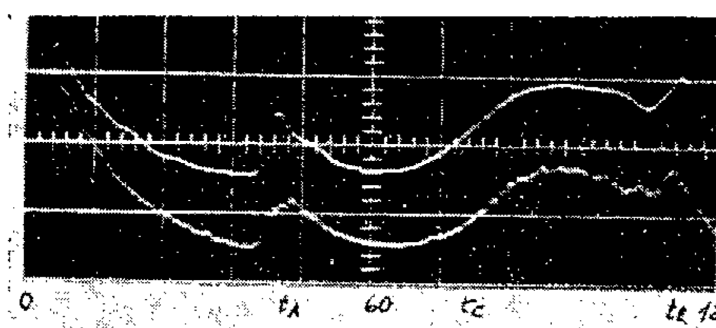
Fig. 2.

Ces deux figures ont été prises dans les conditions expérimentales suivantes : Pression de néon : 13 mm Hg; tension de charge du condensateur : 5 000 V; capacité du condensateur : 0,07 μF; longueur E_c — E_s : 70 mm.

Un condensateur C produit dans un tube à néon, A, deux décharges simultanées : l'une, décharge « principale » créée entre une électrode principale E_p et une électrode commune E_c, est destinée à donner naissance à l'onde de choc à étudier; l'autre, décharge « secondaire » ou de « sensibilisation » est produite entre l'électrode E_c et une électrode E_s placée dans une prolongation du tube. Une résistance R intercalée dans le circuit de la décharge auxiliaire limite l'énergie dissipée dans la décharge de sensibilisation. Ces deux décharges sont extrêmement brèves, de sorte que l'onde de choc créée dans le volume V_p, intéressé par la décharge principale, se propage dans le volume V_s pendant qu'y subsiste encore le plasma

de sensibilisation. Le tube d'expérience traverse perpendiculairement un guide rectangulaire aplati G (*fig.* 2) qui est raccordé à l'aide de transitions convenables TT′ à un banc d'ondes hyperfréquences (3 cm) BB′. Les dimensions du guide aplati sont choisies, compte tenu de la nécessité d'explorer une tranche mince de plasma (1 à 2 mm de hauteur), et d'avoir une largeur de guide grande vis-à-vis du diamètre du tube. Grâce à l'insertion dans le banc hyperfréquences de deux portions de guide souple SS′ il est possible de faire subir au guide aplati une translation de façon à explorer le volume V_s, par tranches successives.

Un petit trou O percé dans la paroi latérale du guide, permet de recevoir sur un photomultiplicateur la lumière émise par la région centrale de la tranche à l'étude.



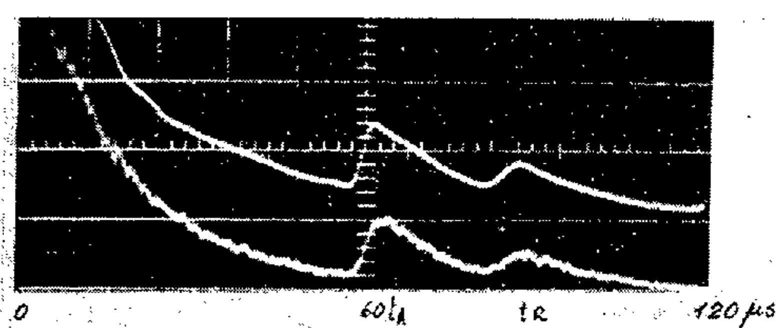


Fig. 3. Fig. 4.

La figure 3 correspond à une tranche située à 47,5 mm de E_c.
La figure 4 correspond à une tranche située à 63,8 mm de E_c.

L'investigation détaillée des phénomènes en fonction du temps rend nécessaire un fonctionnement des appareils en impulsions. A cet effet un générateur d'impulsions déclenche :

a. les décharges;

b. une impulsion d'onde hyperfréquence de durée et de retard réglables;

c. une impulsion de tension sur le photomultiplicateur également de durée et de retard réglables;

d. le balayage de l'oscilloscope bicourbe sur lequel nous observons les phénomènes.

Nous reproduisons ici les oscillogrammes doubles (*fig.* 3 et 4) obtenus par les deux méthodes. En fonction du temps dans chaque oscillogramme la courbe inférieure représente les variations de l'émission de lumière et la courbe supérieure celles de l'énergie de l'onde radio réfléchie par le plasma. Ces clichés correspondent à deux positions différentes du guide aplati.

Nous avons indiqué par t_A l'instant du passage de l'onde de choc dans son trajet aller et par t_R l'instant de son passage dans son trajet retour après réflexion sur le fond du tube. On remarque entre ces deux perturbations (sur la figure 3) en t_c l'instant du passage du front d'expansion

des gaz chauds en provenance de V_p, cette expansion n'est plus visible sur la figure 4 qui correspond à une tranche d'observation plus éloignée de la décharge principale.

La comparaison de ces oscillogrammes montre que l'intervalle de temps qui sépare les instants de passage aller et retour de l'onde de choc est plus petit sur les courbes de la figure 4 qui correspond à l'observation d'une tranche plus proche du fond du tube sur lequel se produit la réflexion.

La comparaison des deux courbes d'une même figure met en évidence la corrélation remarquable existant entre les phénomènes optiques et radioélectriques mis en évidence par le plasma de sensibilisation.

Ce travail a été fait dans le laboratoire du Professeur Laporte qui nous a proposé d'étendre, à l'étude des décharges condensées, la technique d'exploration radioélectrique des plasmas autonomes à laquelle nous a initié M. Ladislas Goldstein.

(1) Richard G. Fowler, William R. Atkinson, Walter D. Compton et Robert J. Lee, *Phys. Rev.*, 88, nº 1, 1952, p. 137-138.

(2) Richard G. Fowler, William R. Atkinson, Beryl E. Clotfelter et Robert J. Lee, *Final Report-Research ou Radiation Transients in gaz discharges*, 1952 (non publié).

(3) A. C. Kolb, *Phys. Rev.*, 107, nº 2, 1957, p. 345-360.

(4) M. Cloupeau, *Ondes de choc produites dans les tubes à gaz par décharges de condensateurs* (*Séminaire d'aérothermique*, séance du 5 mai 1958, sous presse).

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Luminescence de quelques carbures aromatiques en solution dans des paraffines à 77° K.* Note (*) de Mlle **Andrée Ciais** et Mme **Louise Pesteil**, transmise par M. Jean Cabannes.

On reprend, pour des molécules aromatiques simples, l'étude de la luminescence de carbures en solutions cristallisées. Les résultats concernent les molécules suivantes : naphtalène, acénaphtène, anthracène et phénanthrène. Influence de la polarisabilité du solvant et de la distance intermoléculaire. Séparation de la transition en plusieurs composantes.

Shpolsky (1), (2) a remarqué que les spectres d'absorption et de luminescence de certains carbures aromatiques polynucléaires en solution dans des carbures saturés à 77° K sont convenablement résolus. Le principal résultat de l'auteur russe était, d'après nous, le suivant :

La transition électronique est séparée en un nombre de composantes variable selon le solvant; les spectres ont un aspect analogue à celui des spectres excitoniques obtenus dans le cas de cristaux aromatiques purs. La concentration étant très faible (de 10^{-5} à 10^{-7} mol/l) cet effet est évidemment à exclure.

Afin d'avoir des résultats plus faciles à interpréter, nous avons choisi des molécules plus simples que Shpolsky qui avait étudié le pyrène, le

benzopyrène et le coronène. Les résultats qui suivent concernent les molécules de naphtalène, d'acénaphtène, d'anthracène et de phénanthrène en solution dans le pentane, l'hexane *n* et l'heptane.

1. Naphtalène. — Dans le pentane, le spectre de fluorescence du naphtalène est remarquablement bien résolu; on ne distingue qu'une seule composante fine de la transition électronique pure, située à 31 744 cm^{-1}. La structure vibrationnelle fait intervenir les vibrations totalement symétriques 510, 762 et 943 cm^{-1} et la vibration 475 cm^{-1} de symétrie B_{1u} [3]. Dans l'hexane et dans l'heptane, la résolution est moins bonne, mais il y a séparation de la transition en deux composantes. Ce résultat confirme la remarque suivante faite par Shpolsky [2] : les raies sont d'autant plus fines que la longueur de la molécule de soluté est plus voisine de celle du solvant. D'autre part, le déplacement du spectre vers le visible est d'autant plus grand que la molécule de solvant est plus lourde.

Au lieu de faire intervenir la masse des molécules de solvant, il semble préférable de lier le déplacement des spectres à leur polarisabilité, c'est-à-dire de faire intervenir les forces d'induction. Ch'en [4] a déjà remarqué que les bandes situées vers le rouge de la raie principale des métaux alcalins mélangés à l'état de vapeur à des carbures saturés dépendent de la polarisabilité des molécules de carbure.

Un calcul simple [5] montre que le déplacement du niveau électronique excité perturbé par une molécule voisine de polarisabilité *p* est donné par la relation :

$$\frac{D\nu}{\nu} = -\frac{e^2 p}{2 r^6 k} f(\theta, \theta', \alpha, \alpha');$$

(e, charge de l'électron; r, distance intermoléculaire; k, constante de force; θ, θ', α, α', angles définissant l'orientation de la molécule émettrice par rapport à celle de solvant).

En supposant que r ne varie pas notablement lorsqu'on passe du pentane à l'hexane, la relation précédente permet de calculer la transition électronique pure du naphtalène à l'état de vapeur; on trouve : 32 014 cm^{-1} alors que S. Leach et J. Guilbert la situent à 32 022 cm^{-1}. La concordance est remarquable. La méthode pourrait rendre de grands services pour déterminer à quelques dizaines de cm^{-1} près la fréquence de la transition électronique pure de molécules à l'état de vapeur souvent cachée par la structure vibrationnelle, tant en absorption qu'en fluorescence.

On peut faire sur les spectres de phosphorescence des remarques analogues aux précédentes.

2. Acénaphtène. — C'est la molécule qui nous a donné les résultats les plus intéressants.

a. Fluorescence. — Dans les trois solvants, les transitions électroniques pures et leurs structures vibrationnelles sont toujours séparées en plu-

sieurs composantes (3 dans le pentane, 2 dans l'hexane et 3 dans l'heptane). Cependant, le déplacement vers les faibles fréquences n'est pas linéaire en fonction de p, ce qui semble indiquer une influence notable de r, distance intermoléculaire.

La structure vibrationnelle fait apparaître des fréquences voisines de celles obtenues par J. P. Mathieu dans le cas du monocristal pur d'acénaphtène. La plupart des fréquences qui interviennent ont bien été classées par J. P. Mathieu [6] comme A_1; cependant, la fréquence 500 cm^{-1} qui est très forte sur nos spectres devrait être de symétrie B_1.

Nous avons fait aussi des spectres d'absorption pour nous assurer qu'il y a coïncidence des transitions (O'-O'') et (O''-O'); nous l'avons bien vérifié, ce qui indique que la séparation est réelle et ne provient pas d'une structure de libration.

A propos de la cause de la séparation en plusieurs composantes, il est nécessaire de rappeler une hypothèse faite par Bowen [7] : d'après cet auteur, les molécules de soluté pourraient occuper plusieurs positions dans le réseau et chaque composante correspondrait à une de ces positions; cependant, Shpolsky oppose à cette hypothèse l'argument important suivant : « on ne comprend pas pourquoi la molécule de benzopyrène a cinq orientations dans le nonane n, quatre dans l'heptane et une seule dans l'octane n » [2]. Nous partageons son avis et nous pensons plutôt que le nombre de composantes est fonction du nombre de molécules voisines de solvant et de leur orientation par rapport aux molécules de soluté identiquement placées dans le réseau.

b. Phosphorescence. — On constate encore une séparation de la transition en plusieurs composantes, mais les intervalles ne sont pas tout à fait égaux à ceux obtenus en fluorescence. Par contre, les déplacements moyens lorsqu'on passe d'un solvant à un autre sont du même ordre de grandeur. Cela confirme que, tout au moins en première approximation, le spin et la force oscillatrice de la transition n'interviennent pas dans le calcul du déplacement par effet de solvant.

3. ANTHRACÈNE. — Pour le moment, nous n'avons étudié que les spectres de fluorescence; ils ne présentent pas de séparation nette, mais les déplacements sont une fonction remarquablement linéaire de la polarisabilité du solvant; cela nous a permis de situer la transition électronique pure à l'état de vapeur à la fréquence 27 250 cm^{-1}.

4. PHÉNANTHRÈNE. — Dans le pentane et dans l'hexane, la transition électronique pure est représentée par une raie fine superposée à une bande large; dans l'heptane, il y a séparation de deux composantes, mais l'une demeure cependant très large.

Nous nous proposons d'étudier prochainement les solutions dans d'autres solvants, tant à 77 qu'à 20° K.

Une analyse vibrationnelle de tous ces spectres paraîtra ultérieurement, cet exposé étant un résumé très succinct des principaux résultats que nous avons obtenus.

(*) Séance du 23 février 1959.
(1) E. V. SHPOLSKY, *Izvestia Akad. Nauk U. R. S. S.*, 20, 1956, p. 471.
(2) E. V. SHPOLSKY, *J. Opt. et Spectr. U. R. S. S.*, 4, 1958, p. 620.
(3) A. L. MC CLELLAN et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 245.
(4) SHANG YI CH'EN et MAKOTO TAKEO, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 20.
(5) P. PESTEIL, non publié.
(6) J. P. MATHIEU, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 250.
(7) E. J. BOWEN et B. BROCKLEHURST, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 4320.

RAYONS X. — *Spectres d'absorption* L_{III} *des complexes du platine.* Note de M. **VINCENT COLLET**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur l'étude par spectroscopie X des complexes des métaux de transition, nous exposons ici nos premiers résultats relatifs aux spectres d'absorption L_{III} de 20 composés complexes du platine.

Les produits dont la liste figure dans le tableau, colonne 1, ont été préparés et nous ont été donnés par P. Sakellaridis, professeur à l'Université d'Athènes.

La méthode utilisée est basée sur l'emploi d'un spectrographe de Mlle Cauchois; équipé d'un très bon cristal de mica courbé, il permet d'obtenir les spectres d'absorption du platine dans ces composés avec un bon pouvoir de résolution.

Le tube à rayons X démontable, construit au laboratoire, est à foyer large quasi-linéaire; son régime de fonctionnement était : tension d'excitation 20 kV, intensité 7,5 mA, avec une anticathode et une cathode de tantale.

Le dépouillement des spectres enregistrés sur plaques photographiques Guilleminot Anecra, a été réalisé à l'aide d'un microphotomètre Kipp perfectionné au laboratoire. Les résultats ci-dessous portent sur 520 microphotogrammes. Seuls les résultats relatifs au voisinage de la discontinuité L_{III} figurent dans cette Note.

Les problèmes que nous nous étions posés au sujet de ces 20 composés complexes du platine peuvent se résumer ainsi :

a. Obtention de la forme des discontinuités d'absorption L_{III};

b. Étude des structures d'absorption proches de la discontinuité L_{III};

c. Examen de la position de la discontinuité L_{III} des complexes par rapport à celle de la discontinuité du métal pur.

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

a. Les discontinuités L_{III} des 20 composés complexes présentent

toutes une « raie blanche » (maximum d'absorption le plus voisin de L_{III}) plus marquée que celle que l'on observe dans le spectre d'absorption L_{III} du métal pur.

b. Les mesures des structures proches des discontinuités d'absorption L_{III} ont été effectuées pour la série des 20 complexes. Les résultats sont groupés dans le tableau. Pour chaque complexe étudié, l'origine de la mesure de la position des structures était le point d'inflexion de la courbe microphotométrique correspondant à la discontinuité, exception faite pour les six composés marqués d'un astérisque dans le tableau. Pour ces derniers, la discontinuité n'apparaît pas toujours comme simple; il était donc difficile de localiser d'une manière univoque le point d'inflexion qui permet en principe de déterminer la fréquence de la discontinuité. La position des structures est donnée dans ce cas par rapport au minimum d'intensité de la raie blanche.

	Position des structures par rapport à la discontinuité.		
Produits.	Raie blanche (max. abs.).	Raie noire (min. abs.).	1er minimum (max. abs.).
Pt métal pur (1)	3,94	12	18
$Na_2[Pt(CN)_4]3H_2O$ (+)	5,6	17	25
$K_2[Pt(CN)_4]$ (+)	4,5	15	23
$Ba[Pt(CN)_4]4H_2O$ (+)	5,4	15	25
$K_2[PtCl_2(CN)_4]2H_2O$ (+)	5,2	17	25
$K_2[PtBr_2(CN)_4]2H_2O$ (+)	6,7	19	27
$Na_2[Pt(OH)_6]$	5,4	17	24
$H_2[Pt(OH)_6]$	4,6	16	24
$K_2[PtCl_6]$	3,3	11	16
$(NH_4)_2[PtCl_6]$	4,2	15	18
$[(NH_3)_2Cl_2Pt]$	4,6	13	19
$K_2[PtCl_2(NO_2)_2]$	4,8	12	17
$[Pt(NH_2OH)_4](OH)_2$	6,0	–	–
$[Pt(OH)_2(NH_2OH)_2]$	3,9	12	23
$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2]H_2O$ (+)	7,3	14	36

	Position des structures par rapport à la raie blanche.		
	Raie blanche (max. abs.).	Raie noire (min. abs.).	1er minimum (max. abs.).
$K_2[PtCl_4]$ (*)	0	5,8	13
$(NH_4)_2[PtCl_4]$ (*)	0	5,8	13
$K_2[Pt(SCN)_4]$ (*) (+)	0	4,5	9
$[PtCl_4][Pt(NH_3)_4]$ (*)	0	12,7	25
$(NH_4)_2[PtCl_3(HSO_3)]$ (*)	0	7,6	14
$(NH_4)_2[Pt(NH_4SO_3)_4]$ (*) (+)	0	6,8	11

c. Le déplacement des détails caractéristiques du spectre d'absorption L_{III} des complexes par rapport à ceux du métal pur a été repéré

grâce à la mesure de la position de la raie blanche, mesure effectuée dans les mêmes conditions pour le métal pur et pour les composés complexes : égalité en poids de métal pur dans les différents écrans afin d'éliminer l'effet d'épaisseur dans la comparaison métal-complexes, mêmes raies de références. D'autre part, des mesures de contrôle ont été effectuées par comparaison directe de deux spectres d'absorption L_{III} du métal pur et de complexe en impressionnant successivement la partie haute et la partie basse d'une même plaque photographique. Cette seconde méthode, plus longue, nous a donné les mêmes résultats et la précision n'était pas meilleure que dans la première méthode.

La valeur absolue de la position de la raie blanche du métal pur a été prise égale à 1069,87 U.X. d'après le travail de Mlles Y. Cauchois et I. Manesco (1).

Seuls les complexes cyanés et sulfocyanés ainsi que les complexes $(NH_4)_2$ $[Pt(NH_4SO_3)_4]$ et $(NH_4)_2$ $[Pt(SO_3)_2]H_2O$ présentent un déplacement appréciable de leur raie blanche L_{III} par rapport à celle du métal pur. Ce déplacement varie de 2,5 à 3 eV environ suivant les composés. Ces complexes sont suivis d'une croix dans le tableau (+).

(1) Y. Cauchois et I. Manesco, *Disq. Mat. Phys.*, 1, 1940, p. 131.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure des déphasages dans la diffusion n — ⁴He*. Note de MM. **Pierre Marin** et **Bang Vo-Xuan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons déterminé les déphasages $S_{1/2}$, $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$ dans la diffusion $n - {}^4He$ pour six valeurs de l'énergie des neutrons comprises entre 6,4 et 6,9 MeV, en détectant les noyaux d'hélium de recul. Les valeurs des déphasages sont en accord avec les calculs théoriques de Dodder et Gammel.

Nous avons utilisé une chambre à électrodes planes, parallèles et à grille (1), remplie d'un mélange hélium-xénon (5 et 1 atm) irradiée par les neutrons produits dans la réaction ${}^{14}N\,(d, n)\,{}^{15}O$ (Q = 5,14 ± 0,030 MeV) par bombardement d'une cible de tantale nitruré (cibles fournies par l'A. E. R. E. Harwell), avec des deutérons d'énergie variable comprise entre 1,3 et 1,8 MeV. On utilisait les neutrons produits à 0° du faisceau de deutérons et l'on détectait les noyaux d'hélium de recul. La dispersion en énergie du faisceau de neutrons tombant sur la chambre était de 27 keV (épaisseur de la cible) et son énergie moyenne définie à ± 30 keV près.

Les spectres d'impulsions ont l'allure indiquée par la figure 1. La courbe tracée en traits pleins représente l'approximation des moindres carrés, à l'aide d'une parabole, de la partie supérieure de la courbe comprise

entre 1,8 et 4,6 MeV. La déviation du spectre par rapport à la forme parabolique pour des énergies inférieures à 1,8 MeV est due principalement aux électrons secondaires arrachés aux parois de la chambre par les rayons γ provenant surtout de la réaction $^{14}N\,(d,\,p)\,^{15}N$.

Pour évaluer les déphasages, on a utilisé le fait que la section efficace différentielle de diffusion des neutrons $\sigma(\cos\theta_n)$ dans le système du centre de masse est proportionnelle au nombre de noyaux d'hélium de recul P(E) ayant l'énergie correspondante E dans le système du laboratoire (2).

$$\frac{\sigma(\cos\theta_n)}{\sigma_T} = \frac{E_M}{4\pi} P(E),$$

où E_M est l'énergie maximum des noyaux d'hélium de recul.

Les expressions de la section efficace différentielle et de la section efficace totale sont données par les formules de Bloch (3) :

$$k^2\sigma(x) = \left| \sum_{l=0}^{\infty} \{ (l+1)\sin\delta_l^+ e^{i\delta_l^+} + l \sin\delta_l^- e^{i\delta_l^-} \} P_l(x) \right|^2 + (1-x^2) \left| \sum_{l=0}^{\infty} \{ \sin\delta_l^+ e^{i\delta_l^+} - \sin\delta_l^- e^{i\delta_l^-} \} P'_l(x) \right|^2$$

et

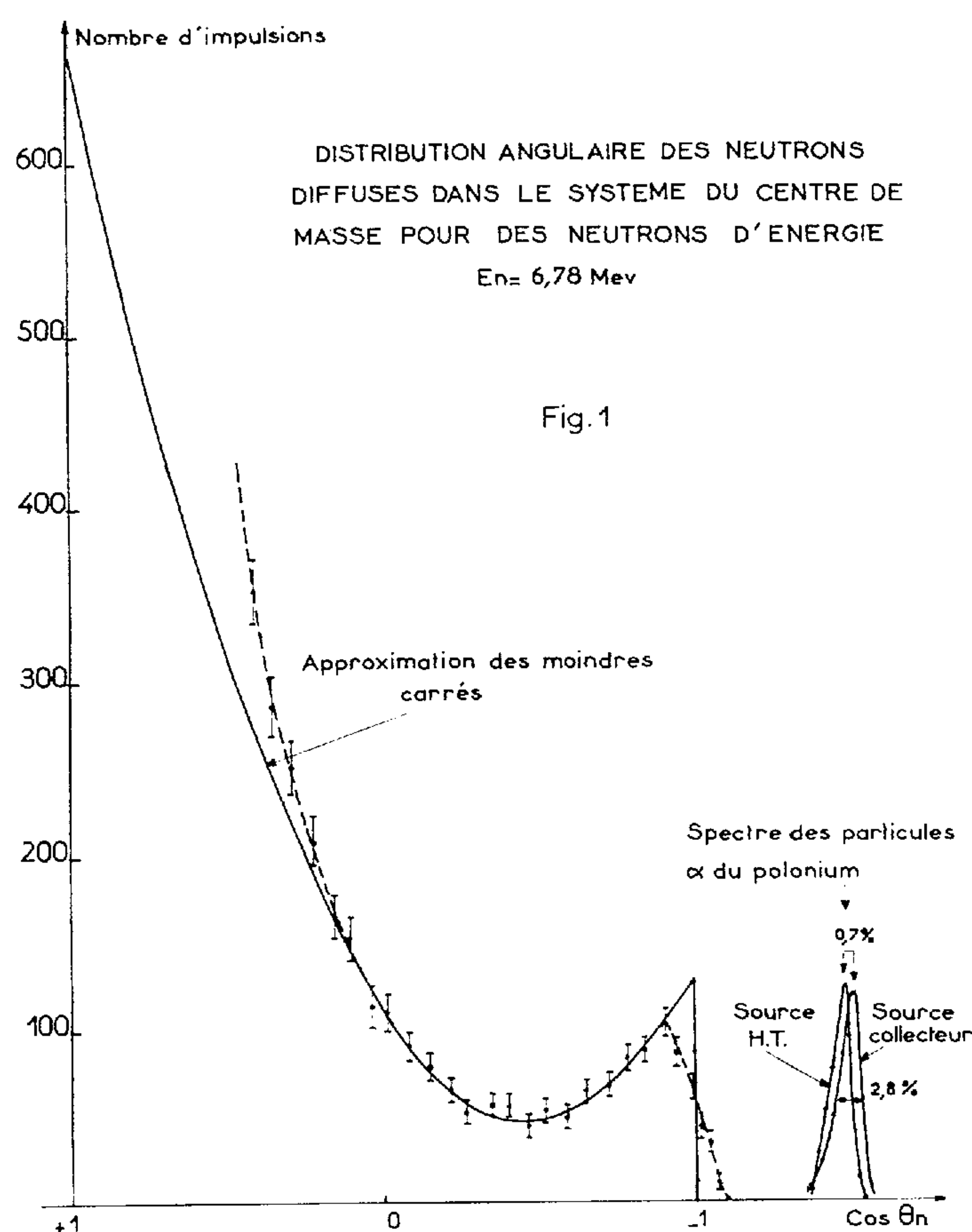
$$k^2\sigma_T = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \{ (l+1)\sin^2\delta_l^+ + l\sin^2\delta_l^- \},$$

où $x = \cos\theta_n$ et $\delta_l^\pm$ représentent les déphasages des ondes partielles $l + 1/2$ et $l - 1/2$. Si l'on se limite aux déphasages des ondes $S_{1/2}$, $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$, on voit que $\sigma(x)$, et par conséquent P(E), ont une forme parabolique. Cette hypothèse est justifiée dans notre cas par les calculs théoriques de Dodder et Gammel (4) qui indiquent pour les déphasages des ondes D une valeur de l'ordre de 3° pour l'énergie des neutrons utilisés.

Pour déterminer les déphasages $S_{1/2}$, $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$, nous avons employé la construction graphique indiquée par Seagrave (2) qui utilise les valeurs de $k^2\sigma_T/2\pi$, $2k\sqrt{\sigma(+1)}$ et $2k\sqrt{\sigma(-1)}$. Les valeurs de σ_T étaient tirées des mesures de Henkel et Perry (2). Les valeurs de $\sigma(+1)$ et de $\sigma(-1)$ étaient obtenues à partir de nos spectres en normalisant la surface totale à σ_T. Aux incertitudes sur σ_T (de l'ordre de 1,2 %) s'ajoutaient donc dans le calcul de ces quantités, les incertitudes provenant de la distribution des signaux calculées d'après la méthode de Rose (5). Les valeurs des déphasages sont indiquées sur la figure 2 pour six valeurs de l'énergie des neutrons comprises entre 6,4 et 6,9 MeV, ainsi que les valeurs théoriques calculées par Dodder et Gammel. L'accord n'est pas mauvais, mais malgré tout, les courbes de Dodder et Gammel semblent systématiquement en

dessous des points expérimentaux. Il convient ici de tenir compte :

a. de ce que nous avons négligé la correction d'effet de paroi; cette correction varie de 0 à 10 % suivant l'énergie des noyaux d'hélium de recul; cependant on peut voir qu'en utilisant la partie supérieure du spectre pour déterminer le spectre total, on réduit l'influence de cet effet;

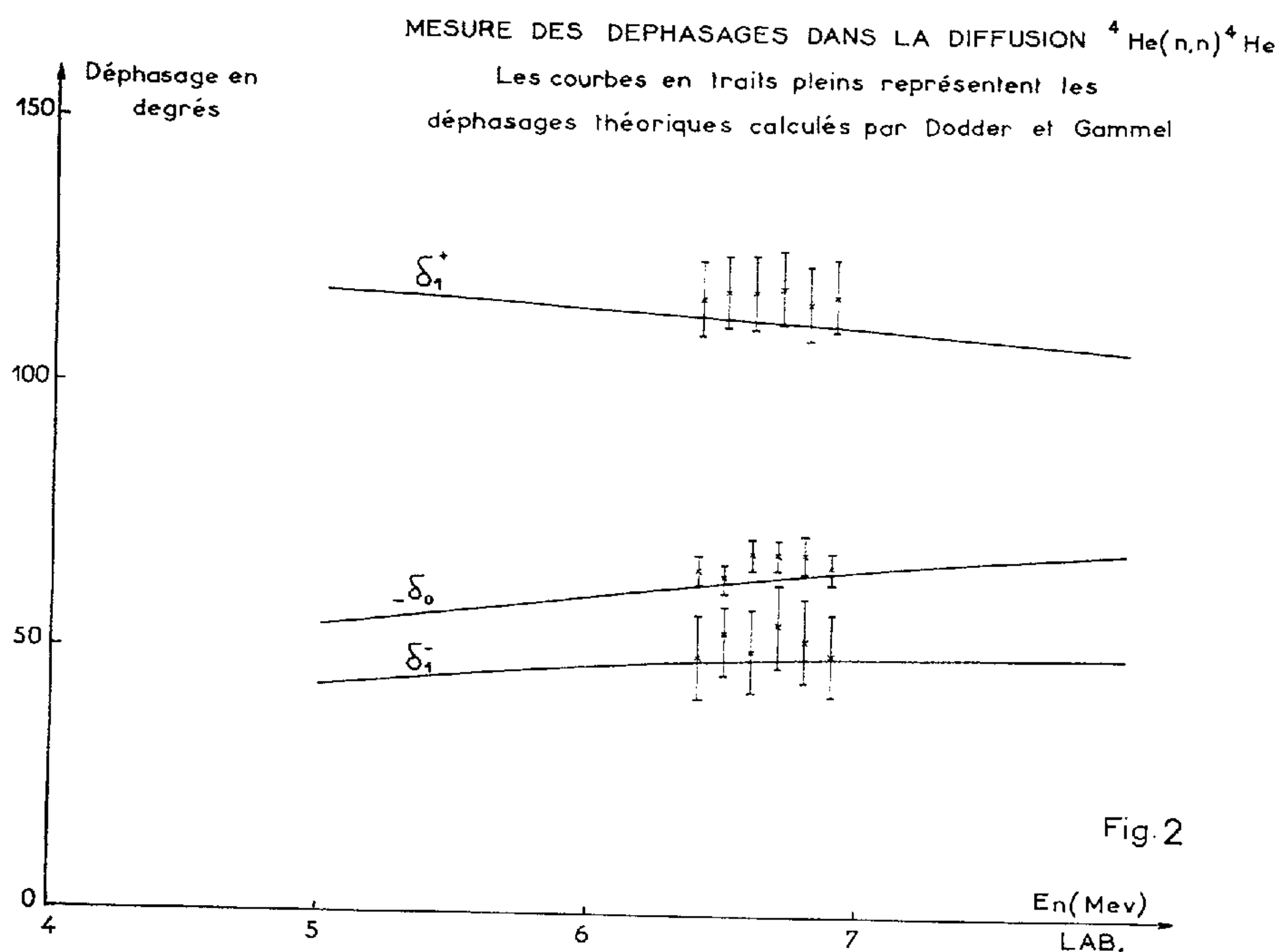


b. de la variation avec l'énergie de W, énergie nécessaire pour produire une paire d'ions (W décroît de 4 % entre 2 et 4 MeV dans l'air). Ces deux corrections modifient le spectre en sens inverse. Nous les avons finalement négligées.

L'intérêt de ces mesures est de fournir les valeurs des déphasages dans une zone d'énergie où n'existait auparavant qu'une mesure à la valeur de 6,5 MeV, faite par Seagrave. D'autre part, l'extrapolation des spectres aux basses énergies nous a permis de déterminer le flux de neutrons émis dans la réaction $^{14}N(d, n)^{15}O$. Le tableau suivant donne pour plusieurs valeurs de l'énergie le nombre N de neutrons émis à 0° par seconde, par

stéradian, pour un courant de deutérons de 9 μA. La précision de ces déterminations est de l'ordre de 6 %.

E_d(keV)..........	1308	1394	1504	1590	1692	1792
10^{-4}N............	2,40	2,71	2,59	2,42	2,04	1,99



(1) P. Marin et B. Vo-Xuan, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959 (sous presse).
(2) J. D. Seagrave, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1222.
(3) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 829.
(4) D. C. Dodder et J. L. Gammel, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 520.
(5) M. E. Rose, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 610.

(*Laboratoire de Physique,*
École Normale Supérieure, 24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion d'oxygène dans l'oxyde de germanium vitreux.* Note (*) de M. **Vittorio Garino Canina**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans deux Notes précédentes (1), (2), nous avons présenté des résultats concernant la bande d'absorption vers 2 450 Å du verre GeO_2 (*fig.* 1). Nous avons attribué ce pic de la courbe d'absorption à un faible défaut d'oxygène dans l'oxyde : cet écart aux conditions stœchiométriques se traduirait par la présence de centres absorbants constitués par des lacunes

d'oxygène dans le réseau vitreux GeO_2, lacunes qui seraient neutralisées par des électrons : du point de vue chimique ceci correspond à une réduction partielle très faible de l'oxyde.

Notre hypothèse est sensiblement en accord avec celle présentée par A. J. Cohen [3], A. J. Cohen et H. L. Smith [4] et en désaccord avec celle avancée par A. Kats [5] qui cherche à interpréter la bande absorbante sans faire appel à l'idée de défaut d'oxygène.

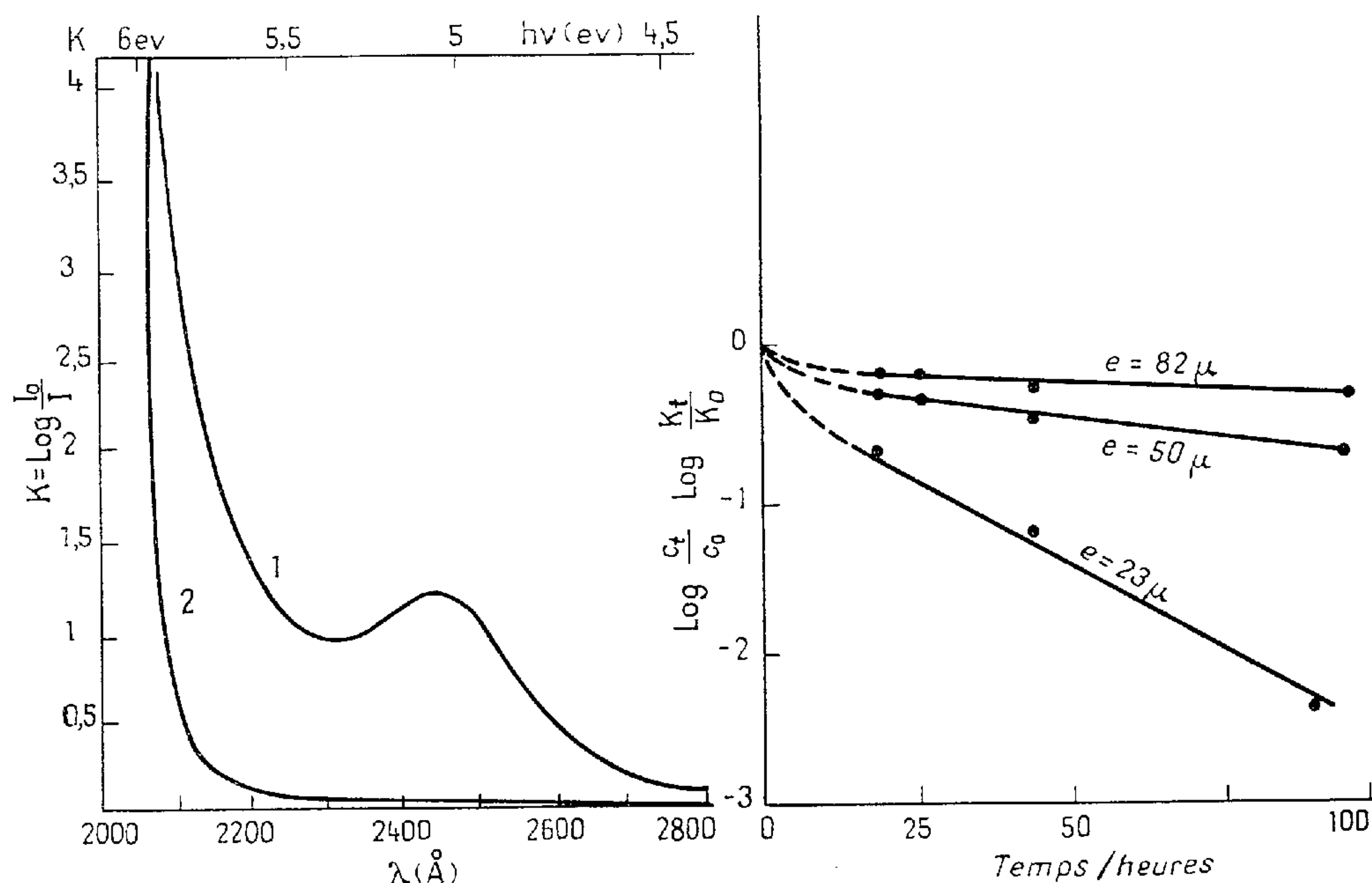


Fig. 1. Fig. 2.

Nous présentons ici les résultats de quelques expériences nouvelles concernant la disparition des centres absorbants à 2 445 Å par traitement oxydant, résultats qui nous semblent confirmer notre hypothèse.

Nous avions vu [1] qu'en traitant à l'air, à une température de 1200° C, l'oxyde vitrifié (obtenu par fusion à 1470° C et refroidissement rapide), on pouvait blanchir cette bande. Les expériences avaient été effectuées sur des échantillons massifs ayant une épaisseur de l'ordre du centimètre : les lamelles minces pour les mesures étaient ensuite coupées dans cette masse.

Il est intéressant de noter que, si l'on soumet au traitement oxydant le verre GeO_2 directement sous forme de lamelles minces, le blanchiment de la bande à 2 445 Å est observable déjà à des températures beaucoup plus faibles et il est déjà très net à 400° C.

Dans la figure 2, nous donnons les courbes qui montrent la variation

de la concentration moyenne des centres absorbants dans trois lamelles de GeO_2 d'épaisseurs différentes en fonction du temps de traitement à l'air à une température d'environ 450° C, les trois lamelles étant soumises simultanément au traitement indiqué. On voit que les courbes $\mathrm{Log}\,(K_t/K_0)$, où K_t est le coefficient d'absorption mesuré à 2 445 Å après un temps t de traitement à l'air à la température indiquée et K_0 est le coefficient d'absorption pour la même longueur d'onde avant le traitement, sont très sensiblement droites après une valeur de t d'une vingtaine d'heures.

Les K étant proportionnels aux concentrations, les courbes sont les mêmes si l'on porte sur l'axe des ordonnées les $\mathrm{Log}\,(\overline{C}_t/C_0)$ où $\overline{C}_t$ est la concentration moyenne en centres dans la lamelle et C_0 la concentration initiale supposée uniforme.

Les courbes semblent bien indiquer que nous avons affaire à un phénomène de diffusion.

Si l'on imagine que la disparition graduelle des centres absorbants consiste en une diffusion de lacunes d'oxygène vers la surface de l'échantillon (ou d'oxygène vers l'intérieur), de telle sorte que par recombinaison avec l'oxygène de l'air chaque lacune disparaît dès qu'elle atteint la surface, le problème se ramène au point de vue mathématique, à trouver une solution de l'équation de Fick,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

pour un système limité par deux faces planes, de dimensions très grandes par rapport à son épaisseur e et caractérisé par les conditions aux limites suivantes :

$$C = C_0 \quad \text{pour} \quad 0 < X < e \quad \text{et pour} \quad t = 0,$$
$$C = 0 \quad \text{pour} \quad X = 0 \quad \text{et} \quad X = e \quad \text{et pour} \quad t > 0.$$

L'axe des X est normal aux faces de la lamelle, son origine est à l'intersection avec une des faces.

Il s'agit d'un problème classique [6] qui conduit, si l'on admet que le système tend à une concentration nulle quand $t \to \infty$ et si l'on appelle $\overline{C}_t$ la concentration moyenne dans l'échantillon, à la solution suivante :

$$\frac{\overline{C}_t}{C_0} = \frac{8}{\pi^2}\sum_{V=0}^{\infty}\frac{1}{(2V+1)^2}\exp\left[-\frac{(2V+1)^2\pi^2}{e^2}Dt\right]$$

où, pour des valeurs de t suffisamment grandes, le premier terme donne une approximation suffisante.

De la pente des courbes de la figure 2 calculée dans la portion droite ($t > 25$ h) on peut alors déduire la valeur du coefficient de diffusion D

pour les centres absorbants

$$D = -\frac{e^2}{\pi^2}\frac{d\left[\mathrm{Log}\,\frac{\bar{C}_t}{C_0}\right]}{dt}.$$

En utilisant les données d'après lesquelles on a construit les courbes de la figure 2, on a calculé les valeurs suivantes du coefficient de diffusion D exprimées en $cm^2.s^{-1}$ pour les trois lamelles d'épaisseur e_1, e_2, e_3 :

$$e_1 = 23\,\mu, \quad D_1 = 3{,}5.10^{-12},$$
$$e_2 = 50\,\mu, \quad D_2 = 3{,}7.10^{-12},$$
$$e_3 = 82\,\mu, \quad D_3 = 3{,}8.10^{-12}.$$

Si l'on tient compte du fait que les lamelles ne sont pas à faces parfaitement planes et parallèles et des autres erreurs expérimentales, l'accord entre les trois valeurs du coefficient de diffusion déterminé pour les trois échantillons n'est pas trop mauvais.

D'autres expériences sont en cours pour déterminer la variation de D avec la température et en déduire l'énergie d'activation pour la diffusion des centres.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) V. GARINO-CANINA, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 593.
(2) V. GARINO-CANINA, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 643.
(3) A. J. COHEN, *Phys. Rev.*, 105, n° 4, 1957, p. 1151-1155.
(4) A. J. COHEN, H. L. SMITH, *J. Phys. and Chem. Solids*, 7, n° 4, 1958, p. 301-306.
(5) A. KATS, *Verres et Réfractaires*, 12, juillet-août 1958, p. 191-205.
(6) W. JOST, *Diffusion*, Ac. Press, 1952, p. 35-38.

(Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de l'isotherme de Langmuir à l'adsorption mixte des ions des lanthanides et de l'hydrogène.* Note (*) de Mme **JACQUELINE BELLONI**, transmise par M. Francis Perrin.

On a établi que l'adsorption de Pm (+ Sm) et de RdCe sur Pt suivait l'isotherme de Langmuir. En admettant, d'après l'effet du pH, que l'adsorption des ions H^+ obéit à la même loi, on calcule les constantes caractéristiques de l'adsorption des lanthanides examinés et des ions H^+. Le mécanisme du processus est discuté.

Nous avons déterminé par la méthode des indicateurs radioactifs les isothermes d'adsorption sur platine des ions de prométhéum, de samarium et de cérium en solution nitrique à température ambiante. Le domaine étudié couvre, pour le cérium, les concentrations comprises entre $3{,}5.10^{-8}$ et $3{,}5.10^{-4}$ M, les mesures sur les solutions les plus concentrées ayant été effectuées par marquage de cérium inactif à l'aide de ^{144}Ce. Pour le promé-

théum qui ne possède pas d'isotope stable, l'isotherme obtenue avec ^{147}Pm, dont la concentration variait de 10^{-10} à 10^{-7} M environ, a été complétée par les mesures effectuées sur des solutions de samarium, son voisin immédiat dans la série des lanthanides, dont la concentration a varié de 10^{-7} à 0,1 M. Il était marqué par ^{147}Pm.

Tracées en coordonnées logarithmiques, ces isothermes, mesurées à pH 2 pour le prométhéum et le samarium, à pH 3 pour le cérium, sont linéaires aux faibles concentrations mais s'incurvent vers un palier de saturation aux concentrations plus élevées. Elles ne correspondent donc pas à l'isotherme de Freundlich mais suggèrent une variation du type de Langmuir

$$a_{\text{ad}} = \frac{a_m b a_s}{1 + b a_s}, \qquad (1)$$

où a_s représente la concentration de l'adsorbat, a_{ad} la quantité adsorbée, a_m et b sont des constantes. Effectivement, les valeurs obtenues concordent d'une façon satisfaisante avec cette isotherme si l'on choisit pour les constantes : $a_m = 1,7.10^{-11}$ mole/cm² ou $3,3.10^{-3}$ couche monoatomique et $b = 4.10^{4}\,M^{-1}$ pour le prométhéum ($r_{Pm^{3+}} = 0,98$ Å) et $a_m = 1,3.10^{-11}$ mole/cm² ou $3,2.10^{-3}$ couche monoatomique pour le cérium ($r_{Ce^{3+}} = 1,02$ Å). Nous avons admis pour la surface de platine un coefficient de rugosité égal à 1,5 (1).

Par ailleurs, une étude de l'influence du pH, à concentration constante, a montré un accroissement de l'adsorption lorsque la concentration des ions H^+ diminue, jusqu'à un maximum situé à pH 4,5 pour le cérium, 5,5-5,7 pour le prométhéum, après lequel elle décroît rapidement. Des variations analogues ont été trouvées sur l'argent, l'acier inoxydable, l'or, le verre, le chlorure de polyvinyle, et d'autres auteurs les ont signalées précédemment pour d'autres systèmes. Si l'on attribue cette variation avec le pH, aux acidités supérieures au maximum d'adsorption, à la compétition des ions H^+ et qu'on suppose de plus que l'adsorption de ces ions suit également l'isotherme de Langmuir, la loi d'adsorption mixte doit s'écrire (2)

$$a'_{\text{ad}} = \frac{a_m b' a'_s}{1 + b' a'_s + b'' a''_s}, \qquad (2)$$

où les indices (′) et (″) se rapportent à l'un et l'autre constituant du mélange.

L'équation (2) montre qu'à concentration constante $(a''_s)_0$ des ions H^+ l'adsorption est une fonction hyperbolique de la concentration a'_s des ions trivalents, qui s'identifie au cas particulier d'un seul constituant, exprimé en (1), à condition que

$$b = \frac{b'}{1 + b''(a''_s)_0}. \qquad (3)$$

Si, par contre, la concentration des ions trivalents demeure constante et

égale à $(a'_s)_0$ et le pH varie, l'adsorption est une fonction hyperbolique de a''_s qui admet $a'_{ad} = 0$ comme asymptote horizontale. La partie décroissante de la courbe expérimentale qui exprime la variation de a'_{ad} avec a''_s peut effectivement être assimilée à une hyperbole tendant vers zéro ([3]). L'équation (2) montre que pour des valeurs très faibles de a''_s, l'adsorption tend vers $\{[a_m b'(a'_s)_0]/b''\}/\{[1 + b'(a'_s)_0]/b''\}$ et atteint la moitié de ce maximum lorsque $a''_s = [1 + b'(a'_s)_0]/b''$. Ces cas particuliers permettent de calculer les valeurs des quotients $[a_m b'(a'_s)_0]/b''$ et $[1 + b'(a'_s)_0]/b''$ pour les deux systèmes étudiés et d'en déduire, en tenant compte de la valeur de a_m trouvée précédemment, celles de b' et b'', soit

$b'_{Pm} = 2.10^5 M^{-1}$ et $b''_H = 2,5.10^2 M^{-1}$ pour le premier système,
$b'_{Ce} = 4,4.10^5 M^{-1}$ et $b''_H = 4.10^2 M^{-1}$ pour le second.

Remplacées dans (3), ces constantes donnent d'ailleurs à b une valeur proche de celle déduite directement de l'isotherme $b_{Pm} = 5,6.10^4 M^{-1}$ (au lieu de $4.10^4 M^{-1}$) et $b_{Ce} = 2,78.10^4 M^{-1}$ (au lieu de $2,8.10^5 M^{-1}$).

D'autre part, une autre isotherme, déterminée à une acidité différente : HNO_3 0,5 N, avec le prométhéum (samarium), a conduit elle aussi à des valeurs très voisines pour les constantes, soit

$a_m = 2,7.10^{-3}$ couche monoatomique,
$b'_{Pm} = 2,5.10^5 M^{-1}$, $b''_H = 2,5.10^2 M^{-1}$.

La signification théorique des constantes b' et b'' correspond à une probabilité de fixation des ions considérés sur la surface. On constate que les valeurs numériques de b'_{Pm} et b'_{Ce} sont comparables, ce que justifie la similitude des propriétés de ces deux éléments, le cérium étant toutefois légèrement plus adsorbable, et qu'elles sont environ mille fois supérieures à celle de b''_H. On remarque que b'/b'' est sensiblement le même pour les trois systèmes examinés.

Quant à la constante a_m, la théorie de Langmuir postule, du moins pour les dépôts atomiques ou moléculaires, qu'elle correspond au recouvrement total de la surface par une couche monoatomique. Or le recouvrement maximum indiqué par nos résultats est de l'ordre de 1/200e de cette couche. Ceci tient sans doute au mécanisme même de l'adsorption. En effet, la quantité maxima adsorbable, a_m, est de l'ordre de celle qui est nécessaire pour charger le condensateur de Helmholtz. La charge portée par les ions adsorbés est au palier : $Q = 4,8.10^{-6}$ Cb/cm² pour le prométhéum-samarium et $3,6.10^{-6}$ Cb/cm² pour le cérium, alors qu'en admettant 20 μF/cm² ([4]) pour la capacité de la couche double du platine et 0,1 à 0,2 V comme différence de potentiel du condensateur, on trouve une charge comprise entre 2 et 4.10^{-6} Cb/cm². L'accord entre ces valeurs et les valeurs expérimentales pourrait probablement être amélioré si l'on prenait en

considération le fait que les ions des lanthanides aux pH auxquels les mesures des isothermes ont été faites, ne portent pas la charge + 3, mais sont partiellement hydrolysés et leur charge réelle est moindre ($PmOH^{2+}$, PmO^{+}, $CeOH^{2+}$, etc.).

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) N. A. Balaschova, *Z. Phys. Chem.*, 207, 1957, p. 340.

(2) E. C. Mackham et A. F. Benton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 497.

(3) Plus de détails sont donnés par J. Belloni, M. Haïssinsky et H. N. Salama, *J. Phys. Chem.* (sous presse).

(4) Th. G. Overbeek, *Electrochemistry of the Double Layer*, *in* M. R. Kruyt, *Colloid Science*, Amsterdam, 1, 1952, p. 115.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation de la viscosité des verres en fonction du temps.* Note (*) de Mme **Micheline Prod'homme**, présentée par M. Armand de Gramont.

La variation de la viscosité d'un verre de borosilicate-crown a été étudiée en fonction du temps par une méthode de compression d'une baguette (1), On a trouvé que la variation de la viscosité en fonction du temps dépendait de l'état initial du verre.

La viscosité est une propriété fondamentale des substances vitreuses, car les températures du domaine de transformation de celles-ci sont déterminées par les valeurs de cette viscosité. Sa variation en fonction du temps n'a été jusqu'ici que très peu étudiée (2); nous avons voulu mettre en évidence l'importance de l'état initial du verre sur cette variation.

La méthode employée consiste à comprimer une baguette de verre sous l'action d'un poids et à évaluer la déformation visqueuse résultante (1). Afin de contrôler l'état du verre, la baguette était accompagnée d'un petit échantillon témoin dont on mesurait l'indice de réfraction au début et à la fin de chaque essai.

Les déterminations de la viscosité du verre en fonction du temps ont été faites sur un borosilicate-crown B 1463 à des températures situées entre 500 et 600° C.

Dans une première série d'expériences, les mesures ont été effectuées à toutes les températures entre 500 et 600° C par intervalles de 10° sur des échantillons trempés, c'est-à-dire qu'avant chaque essai le verre était porté à 600° C puis refroidi rapidement et il présentait approximativement le même indice de réfraction. L'aspect général des courbes d'évolution de la viscosité en fonction du temps est donné sur la figure 1, relative à la température de 550° C. La viscosité augmente d'abord rapidement, puis se stabilise au bout d'un certain temps. Dans l'exemple ci-dessus, l'indice

de réfraction de la baguette était $n_e = 1,5140$ au début et $n_e = 1,5167$ à la fin de l'essai.

Le temps de stabilisation de la viscosité qui est très long à 500° C, 300 h environ, diminue pour les températures plus élevées. A 550° C, il est de 60 h (*fig.* 1) et à 580° C il est de 80 mn; enfin à 590° C l'état du verre varie peu et la viscosité reste inchangée.

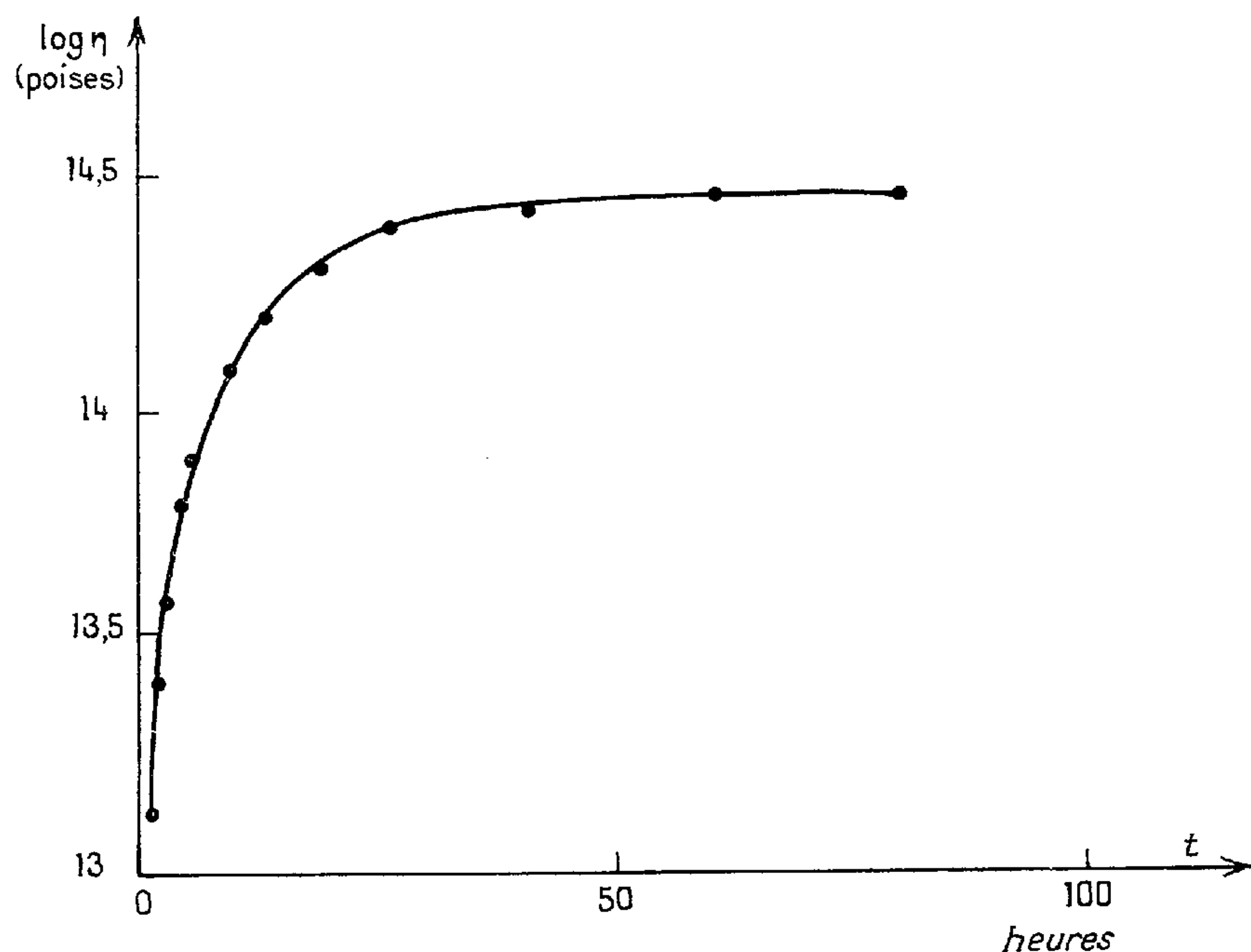


Fig. 1. — Viscosité B 1463 trempé. 550°C.

Dans une deuxième série d'expériences, les mesures ont été faites à la même température en partant de différents états thermiques du verre. Ainsi à 520° C, la viscosité du borosilicate a d'abord été étudiée à l'état trempé, c'est-à-dire refroidi rapidement à partir de 600° C; sa valeur variait de $10^{13,70}$ à $10^{15,29}$ P en 170 h, et ensuite à l'état recuit, maintenu 70 h à 520° C, la viscosité variait de $10^{15,19}$ à $10^{15,32}$ P en 90 h. Dans le premier cas, l'indice de réfraction initial était $n_e = 1,5146$ et l'indice final $n_e = 1,5177$; dans le deuxième cas, l'indice initial était $n_e = 1,5170$ et l'indice final $n_e = 1,5178$ (*fig.* 2).

Enfin à 560° C, la viscosité du borosilicate a été étudiée toujours dans le même état de trempe où elle augmentait de $10^{12,90}$ à $10^{13,88}$ P pendant 25 h, avec une augmentation d'indice de réfraction similaire de $n_e = 1,5139$ à 1,5158, puis à l'état très bien recuit, maintenu 95 h à 510°, où elle diminuait de $10^{14,29}$ à $10^{13,77}$ P en 20 h et l'indice de réfraction diminuait également de la valeur $n_e = 1,5180$ à 1,5157 (*fig.* 3).

De cette série d'expériences, nous pouvons conclure que la variation de la viscosité en fonction du temps dépend :

1° de la température; les temps de stabilisation étant de plus en plus longs pour les basses températures, c'est-à-dire pour les viscosités élevées.

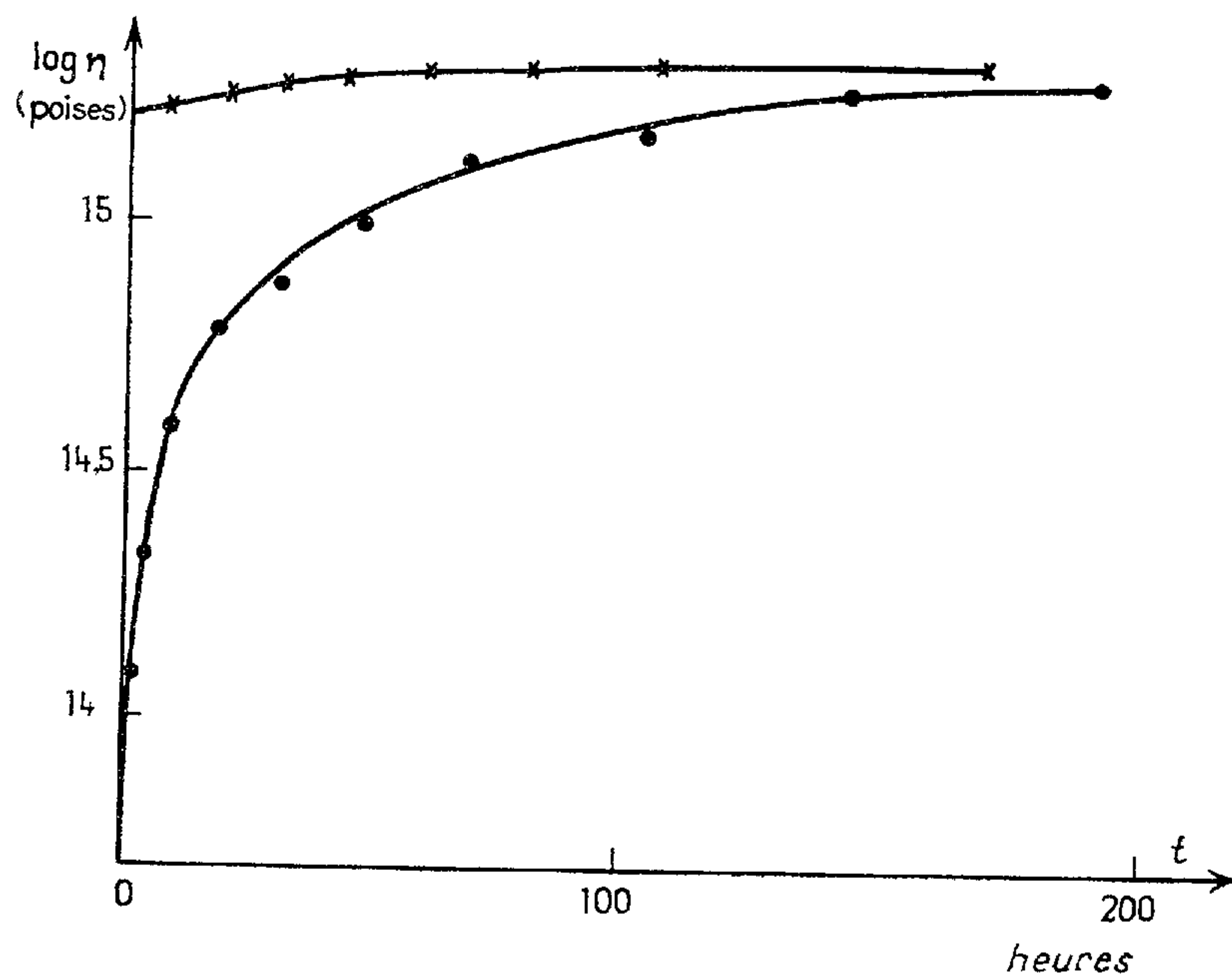


Fig. 2. — Viscosité B 1463. 520°C.

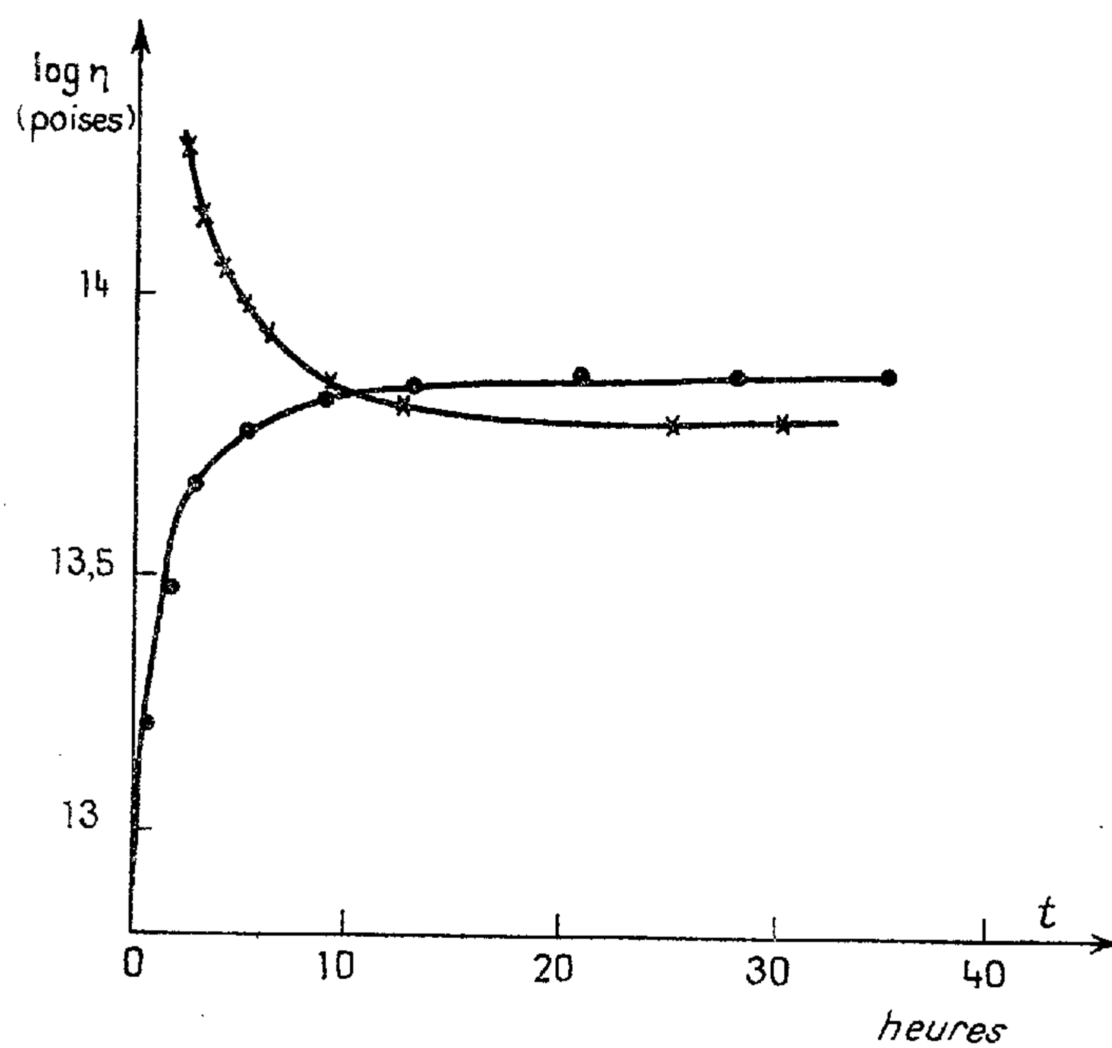


Fig. 3. — Viscosité B 1463. 560°C.

Au fur et à mesure que les viscosités sont plus grandes, les mouvements moléculaires ont plus de mal à se faire et demanderont des temps plus longs;

2° de l'état du verre; la viscosité atteindra sa valeur limite à la température de l'essai soit en augmentant, soit en diminuant suivant que le verre sera dans une structure correspondant à une température supérieure ou inférieure à celle de l'expérience.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) M. PROD'HOMME, *Verres et Réfractaires*, 1956, p. 208.

(2) H. LILLIE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1933, p. 619; A. E. DALE et J. E. STANWORTH, *J. Soc. Gl. Tech.*, 1945, p. 414.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la conductibilité équivalente des mélanges de nitrates de potassium et de sodium fondus.* Note (*) de MM. **YVES DOUCET** et **MICHEL BIZOUARD**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On donne la description sommaire d'un appareillage destiné à la mesure de la conductibilité des sels fondus et les résultats relatifs aux mélanges de nitrates de potassium et d'argent et à ceux de nitrates de potassium et de sodium. Pour ces derniers on a calculé les conductibilités partielles molaires à différentes concentrations et en particulier à dilution infinie.

Nous avons construit une cellule de conductivité spéciale dont les particularités seront données en détail ailleurs. Les lignes de courant entre les deux sondes en platine sont matérialisées par un capillaire. Les sondes sont au voisinage des électrodes d'arrivée d'un courant à 1000 Hz de quelques milliampères seulement, de façon que l'effet Joule soit négligeable. La température est alors parfaitement constante, et définie au 1/10e de degré près, en plaçant le creuset et ses électrodes dans un four réglé par un couple nickel-chrome qui commande un relais. La température du mélange est mesurée par un couple platine-platine rhodié. A cet effet la f. é m. est équilibrée avec un potentiomètre au millivolt près et la f. é. m. résiduelle est dirigée sur un potentiomètre enregistreur.

La résistance de la cellule — entre les deux sondes — est comparée à celle d'une résistance étalon thermostatée parcourue par le même courant, à l'aide d'un appareil à haute impédance d'entrée. Un oscillographe permet de s'assurer de l'absence de déphasage.

L'étalonnage de la cellule est conduit dans les conditions même d'usage, avec des solutions normales de KCl, des solutions saturées de NaCl, et des solutions d'acide sulfurique de densité 1,223 à 18°C. La reproductibilité des mesures est de 0,25 %. La précision sur la mesure de la résistance de l'électrolyte fondu est aussi de 0,25 %.

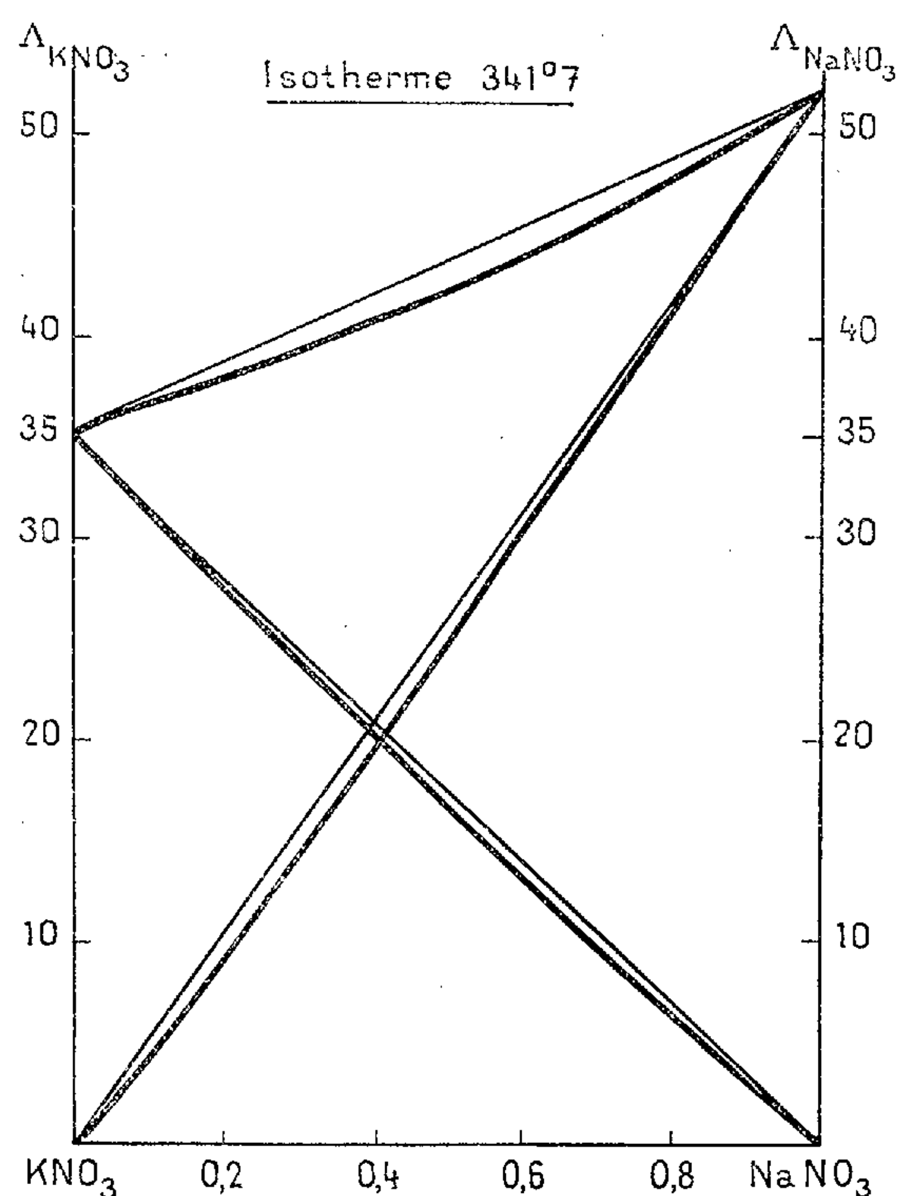
A l'aide de cet appareillage nous avons étudié les mélanges de nitrate de potassium et nitrate d'argent. On sait que les solutions sont idéales dans toute l'étendue des concentrations ([1]). Cependant la conductibilité de chaque constituant n'est pas tout à fait proportionnelle à la concentration, car on constate (tableau I) que la conductibilité du mélange n'est pas une fonction linéaire de la molalité.

TABLEAU I.

Mélange $KNO_3 + AgNO_3$ *à* 340° C.

x_{KNO_3}....	0	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	0,90	1
σ........	1,213	1,114	1,022	0,926	0,820	0,750	0,680	0,650

Le même résultat se retrouve avec les mélanges de nitrates de potassium et de sodium. On connaît la densité de ces sels. D'après Smithell ([2]) on



a $D = a - 10^{-3}bt$ avec $a = 2,116$ et $b = 0,67$ pour le nitrate de sodium et $a = 2,123$ avec $b = 0,755$ pour le nitrate de potassium. Si nous écrivons que le mélange se fait sans variation de volume, nous aurons

$$V = x\frac{101,1}{d_K} + (1-x)\frac{85,01}{d_{Na}},$$

en désignant par d_K et d_{Na} les densités de chaque sel à la température des

mesures, soit 341°,7. A partir des mesures de la conductibilité spécifique σ on a la conductibilité molaire Λ.

$$\Lambda = \sigma V.$$

Les résultats sont donnés tableau II.

TABLEAU II.

Mélange $KNO_3 + NaNO_3$ *à* 341°,7.

x...	0	0,1	0,207	0,310	0,420	0,549	0,677	0,80	0,90	1
σ...	1,146	1,080	0,999	0,945	0,884	0,829	0,778	0,728	0,695	0,648
Λ...	51,6	49,7	46,9	45,3	43,2	41,5	39,9	38,1	37,05	35,15

Par la méthode connue de la tangente on peut calculer les conductibilités molaires partielles de chaque sel $\overline{\Lambda}_i$ (tableau III) à des molalités données, et en particulier les conductibilités à dilution infinie Λ_∞. Elles sont de 30,8 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le nitrate de potassium et 48,7 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le nitrate de sodium.

TABLEAU III.

x_K........	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\overline{\Lambda}_K$.......	30,8	31,8	33,8	34,9	35	35,15
$\overline{\Lambda}_{Na}$.......	51,6	51,4	50,25	49,5	49	48,7

On constate que ces conductibilités limites sont plus petites que celles des sels purs. La présence du cation K parmi les cations Na vient donc gêner leur conductibilité et inversement.

Or on sait que, par refroidissement, il se forme des cristaux mixtes. On peut donc penser qu'à l'état fondu il persiste encore un quasi-réseau cristallin mixte. L'existence de ce réseau s'accompagne d'une diminution de mobilité des ions et par suite de la conductibilité.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) Y. DOUCET et J. A. LEDUC, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 52.

(2) SMITHELL. Metal Reference Book.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude, à l'aide d'un indicateur radioactif, de la cinétique de l'échange entre amalgames et solutions de sulfate de* Cd *au potentiel d'équilibre.* Note (*) de Mme **ANNE-MARIE BATICLE** et M. **YVES THOUVENIN**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1), nous avons étudié sur le plan théorique la variation du logarithme du courant d'échange apparent I_{ap} en fonction du potentiel d'équilibre V_0 d'une électrode; la forme des courbes donnait

des renseignements sur la cinétique de l'électrode. Ce travail rend compte d'une étude expérimentale du même phénomène, conduite par une méthode basée sur l'utilisation d'un traceur radioactif. Les expériences ont été faites sur l'électrode à gouttes d'amalgame de Cd en présence de solutions de sulfate de Cd.

Le courant d'échange apparent I_{ap} est, rappelons-le, égal à chacun des deux courants continus de sens opposés, correspondant à l'équilibre thermodynamique de l'interface amalgame/solution ($Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$).

Le passage d'une des espèces actives du sein d'une phase au sein de l'autre phase est freiné par la résistance de diffusion des atomes dans l'amalgame, la résistance de transfert et la résistance de diffusion des ions dans la solution. Nous avons vu [1] que la seule connaissance de I_{ap} nous permet de calculer le courant de transfert I_0 d'après l'équation

$$\frac{1}{I_0} = \frac{1}{I_{ap}} - \frac{1}{|I_{\infty K}|} - \frac{1}{|I_{\infty A}|}, \tag{1}$$

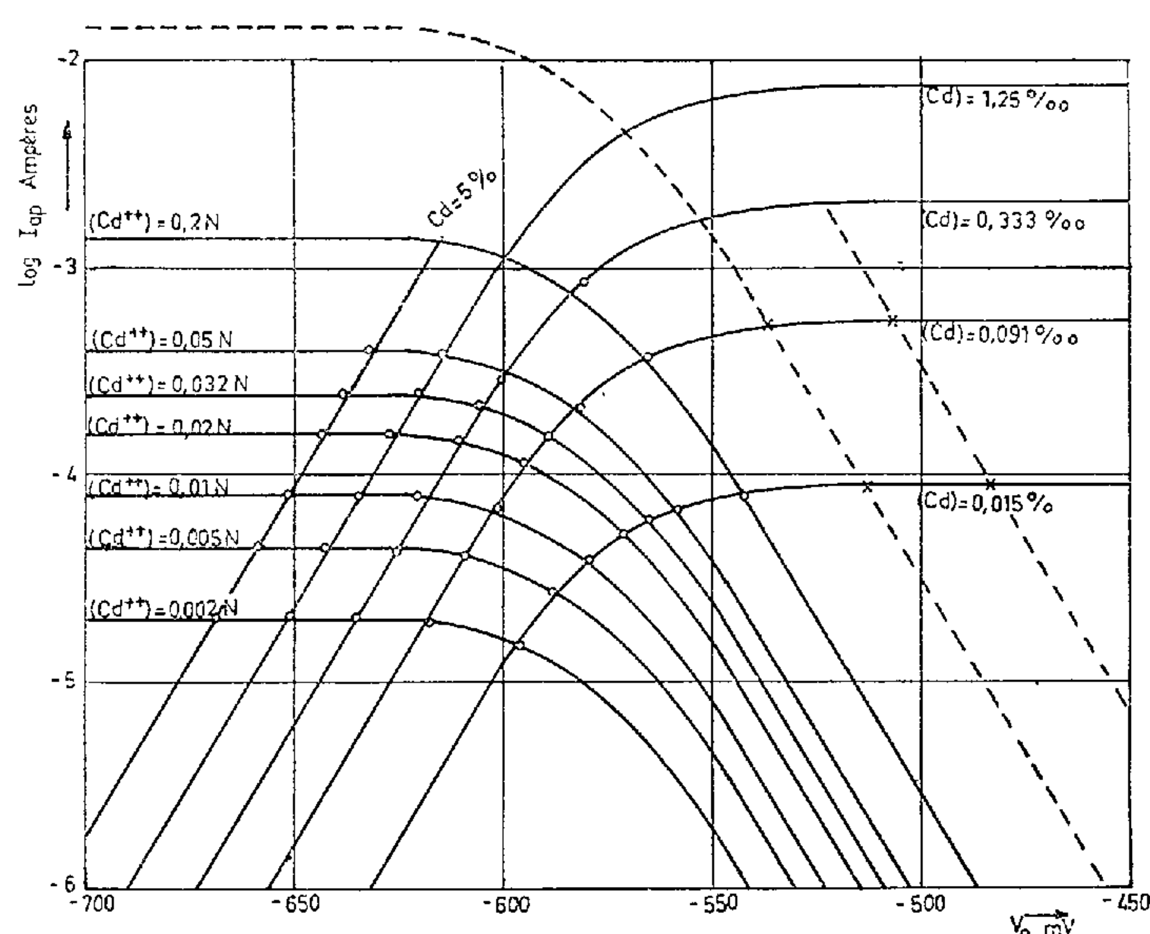
$I_{\infty A}$ et $I_{\infty K}$ sont les limites de I_{ap} lorsque la concentration d'une des espèces croît, l'autre restant constante.

Si nous marquons le cadmium de l'amalgame par une très petite quantité d'atomes de ^{115}Cd, l'un des courants I_{ap} (celui qui correspond à l'ionisation) sera proportionnel à l'activité A passée en solution par seconde. Le coefficient de proportionnalité est donné par la mesure d'un étalon, c'est-à-dire par l'activité de 1 équiv-g du cadmium marqué utilisé pour la préparation de l'amalgame. La méthode est valable à condition de limiter l'expérience à un temps assez court pour que la proportion des ions radioactifs dans la solution reste négligeable devant la proportion des atomes radioactifs dans l'amalgame, ce qui permet de ne pas tenir compte du retour des ions radioactifs sur l'électrode.

En faisant varier les concentrations de Cd et Cd^{++}, nous pouvons déterminer graphiquement les valeurs limites permettant de faire la correction de diffusion [équation (1)].

La plupart des auteurs ayant étudié des échanges entres amalgames et solutions, à l'aide de traceurs radioactifs, ont travaillé sur des électrodes stationnaires [par exemple Budov et Losev [2]]. S. Fronaeus [3] a étudié l'échange du Cd entre une goutte d'amalgame passant au travers d'une solution de perchlorate de Cd marqué. Nous avons pris une électrode à gouttes d'amalgame marqué (de période 1,8 s) en contact tout au long de sa vie et pendant un temps de chute déterminé avec une solution de sulfate de Cd (en présence de SO_4H_2 N comme électrolyte support). Une couche de tétrachlorure de carbone isole la solution étudiée de l'amalgame tombé pour éviter un échange entre ces derniers. Par conséquent le courant d'échange apparent mesuré, et que nous donnons dans les résultats, est un

courant moyen pour toute la durée de contact entre la goutte et le solution. L'activité de la solution est mesurée, à l'aide d'un compteur de Geiger Müller, sur cinq prélèvements de 1 cm^3 effectués de 10 en 10 mn, chacun étant précédé d'une homogénéisation de la solution au moyen d'un courant d'azote. Le Cd radioactif utilisé étant l'isotope ^{115}Cd de période 2,2 jours, nous avons fait la correction de période habituelle. Le potentiel d'équilibre V_0 a été mesuré, à l'aide d'un capillaire de Luggin, par rapport à une électrode au calomel saturée, avec un millivoltmètre à condensateur vibrant.



Concentrations des amalgames étudiés : 0,015, 0,091, 0,333, 1,25 et 5 ‰. Concentrations des solutions utilisées : 0,002 N, 0,005 N, 0,01 N, 0,02 N, 0,032 N, 0,05 N et 0,2 N.

La figure montre la variation log I_{ap}/V_0. Nous avons vu [1] que toutes les courbes log $I_{ap\,(Cd^{++}=Cte)}$ pouvaient se déduire l'une de l'autre par une translation le long de l'axe des ordonnées. On a tracé en pointillés les courbes log I_{ap}/V_0 pour $Cd^{++} = 2$ N et $Cd^{++} = 20$ N, ce qui permet, à l'aide de la loi de Nernst [5], de compléter les courbes log $I_{ap\,(Cd=Cte)}$ (croix sur la figure). Ces courbes sont bien analogues aux courbes théoriques présentées dans [1], et les facteurs contrôlant la vitesse de la réaction électrochimique se trouvent mis en évidence :

1° Pour des potentiels d'équilibre plus négatifs que —610 mV, les portions rectilignes indiquent que la diffusion des ions Cd^{++} dans la solution est le phénomène contrôlant la vitesse de réaction. Ceci est en accord avec les résultats de Fronaeus [3] qui a travaillé dans des conditions analogues.

2° Pour des potentiels d'équilibre plus positifs que — 520 mV, la diffusion des atomes Cd dans l'amalgame contrôle la vitesse de réaction.

3° Pour des potentiels d'équilibre proches du potentiel normal, les courants d'échange apparents mesurés nous permettent de calculer les courants de transfert I_0. Mais le calcul montre que la vitesse du transfert des charges est rapide par rapport aux vitesses de diffusion dans nos expériences. De ce fait, il faudrait connaître I_{ap} avec une grande précision, ce que l'on ne peut obtenir lorsqu'on utilise les traceurs radioactifs.

Enfin les résultats montrent que $I_{\alpha K}$ n'est pas proportionnel à la concentration en Cd^{++}. Cela tient à la corrosion de l'amalgame en solution SO_4H_2N, de telle sorte que la concentration en ions à la surface de la goutte se trouve modifiée, comme l'ont montré Kravsov et Loginova (4). La mesure directe du courant limite de diffusion cathodique ne nous aurait pas conduit à la valeur correspondant à cette concentration modifiée, mais à la concentration en ions introduite et le calcul de I_0 serait erroné. Ceci met en relief un des avantages de la méthode proposée (1).

Nous n'observons pas de phénomène comparable quant à la concentration des atomes de Cd à la surface de la goutte. Les amalgames ont, en effet, des concentrations voisines de celles des solutions. Or le coefficient de diffusion du cadmium dans le mercure étant supérieur à celui des ions en solution, un appauvrissement en Cd à la surface de l'électrode ne s'observerait que si l'on travaillait sur des amalgames plus dilués que ceux utilisés.

En résumé, l'ensemble de ces résultats confirme pleinement les conclusions qui ont été tirées du travail théorique précédent.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) A. M. Baticle et Y. Thouvenin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 794.

(2) G. M. Budov et V. V. Losev, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 122, n° 1, 1958, p. 90.

(3) S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, 7, n° 5, 1953, p. 764.

(4) V. I. Kravsov et I. S. Loginova, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 2438.

(5) Les expériences ont été effectuées à force ionique constante (électrolyte support) de telle sorte que l'on peut, en première approximation, admettre que les coefficients d'activité sont constants quand varie la concentration en Cd^{++}.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S. Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur le mécanisme de la déformation plastique des métaux, suivie par microscopie électronique par transmission.* Note (*) de M. **Aurel Berghezan** et Mlle **Angéline Fourdeux**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'observation, par transmission, de la déformation des monocristaux métalliques, à l'intérieur même du microscope électronique, montre que la déformation plastique est due au mouvement et à la génération des dislocations dans les cristaux.

Le but de cette Note est de montrer que le mécanisme de la déformation plastique est basé sur le mouvement des dislocations à l'intérieur des cristaux et leur génération continue pendant la déformation même, tel que le prédit la théorie des dislocations. Afin d'obtenir des preuves directes sur ce mécanisme nous avons essayé de faire une expérience fondamentale en déformant à l'intérieur même du microscope des monocristaux métalliques. Ces monocristaux, préalablement amincis électrolytiquement d'une façon uniforme sur toute leur surface sont placés entre les mâchoires d'une micromachine de traction pouvant s'introduire dans le microscope électronique à la place du porte-échantillon normal ([1]). L'observation par transmission de l'échantillon au cours de la déformation a permis de suivre l'évolution des phénomènes de germination et de propagation du glissement.

La force de cisaillement anormalement faible des monocristaux est l'argument de base que les théoriciens ont avancé pour prouver l'existence des dislocations. Elle est en effet de 100 à 1000 fois plus faible que celle prévue selon le point de vue classique d'un glissement uniforme tout le long d'un plan de glissement. C'est pour expliquer les différences observées entre les propriétés calculées sur la base des cristaux parfaits et celles des cristaux réels qu'on est arrivé à admettre l'existence d'imperfections dans les réseaux cristallins, telles que les dislocations. Suivant cette nouvelle théorie, la germination et la propagation du glissement sont liées à la germination et à la multiplication des dislocations se déplaçant l'une après l'autre dans le plan de glissement du cristal. La principale différence entre les deux mécanismes est le fait que la déformation ne se produit pas sur un plan de glissement entier, mais se propage de proche en proche au fur et à mesure que les dislocations se déplacent sous l'action d'une force très faible. La déformation est ainsi proportionnelle au nombre de dislocations qui se sont déplacées et à l'accroissement des vecteurs de ces dislocations.

Dans le mécanisme basé sur les dislocations deux cas sont à envisager suivant que celles-ci prennent naissance en surface ou à l'intérieur du cristal. La propagation et l'apparition du glissement sont alors différentes. Quand, lors de la déformation, on crée des dislocations en surface, dès leur pénétration dans le cristal, le glissement apparaît visible sous la forme d'une marche sur la surface. Lorsque la déformation croît le nombre des dislocations pénétrant dans le cristal et se déplaçant dans le plan de glissement augmente et, ainsi la marche grandit proportionnellement. Quand, par contre, les dislocations sont générées à l'intérieur du cristal, même si elles augmentent en nombre et se déplacent, le glissement est invisible à l'extérieur de l'éprouvette aussi longtemps qu'elles ne sont pas arrivées en surface. La marche sur le bord sera, cette fois, proportionnelle au nombre de dislocations sorties du cristal et non au nombre total des dislocations générées.

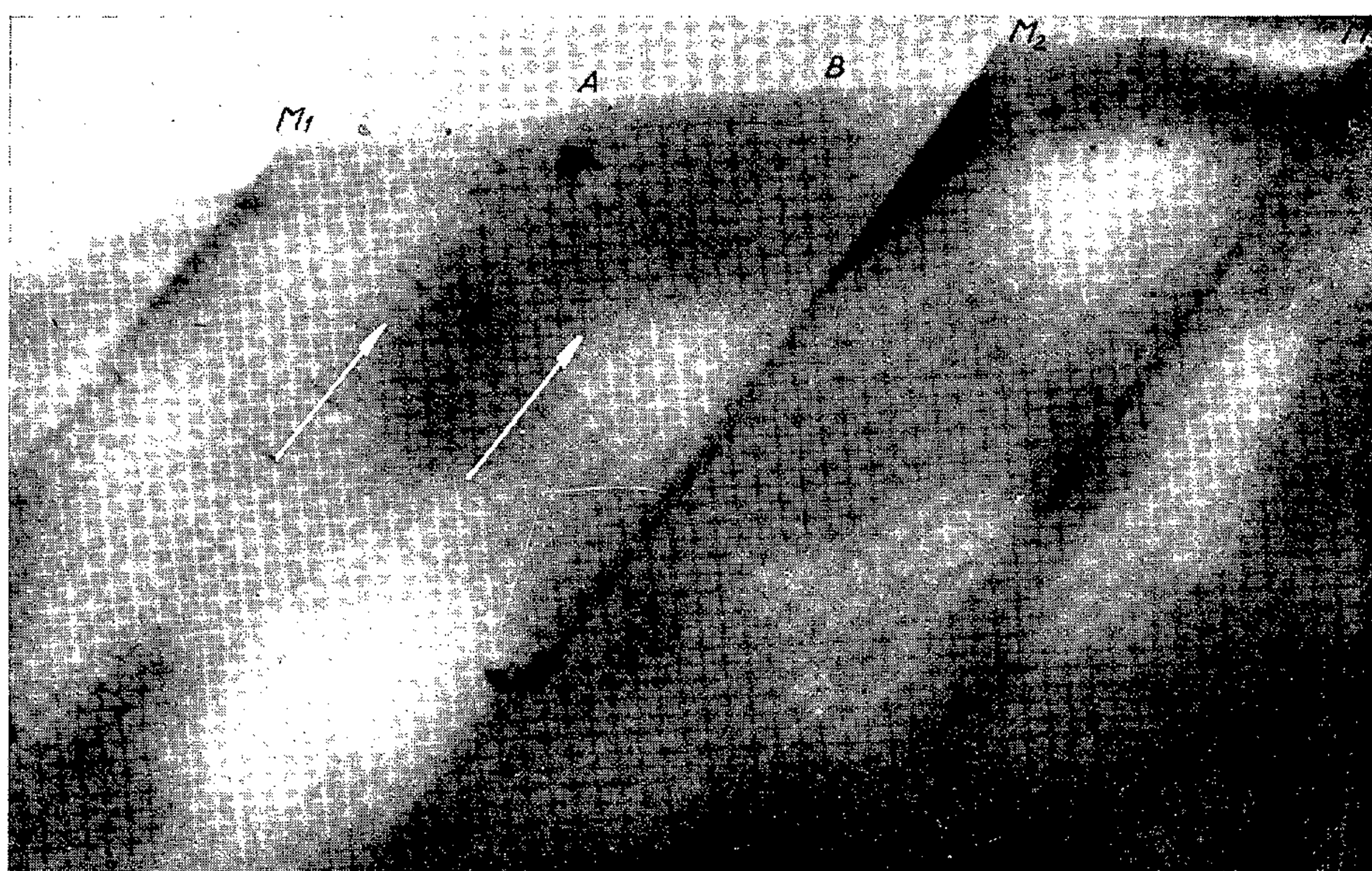


Fig. 1. — Monocristal d'aluminium déformé par traction à l'intérieur du microscope pendant l'observation par transmission. Les dislocations sortant du cristal produisent sur les bords des marches dont la dimension est proportionnelle au nombre des dislocations sorties. A l'endroit de la marche M_1 la rangée des dislocations est encore visible à l'intérieur du cristal comme montré dans le schéma de la figure 2. Dans le prolongement de A et B deux autres rangées de dislocations ne sont pas encore sorties du cristal; il n'y a donc pas de marche visible sur le bord. Sur la rangée A cependant, les dislocations arrivées près de la surface créent une légère courbure du bord de l'échantillon (G × 6 300).

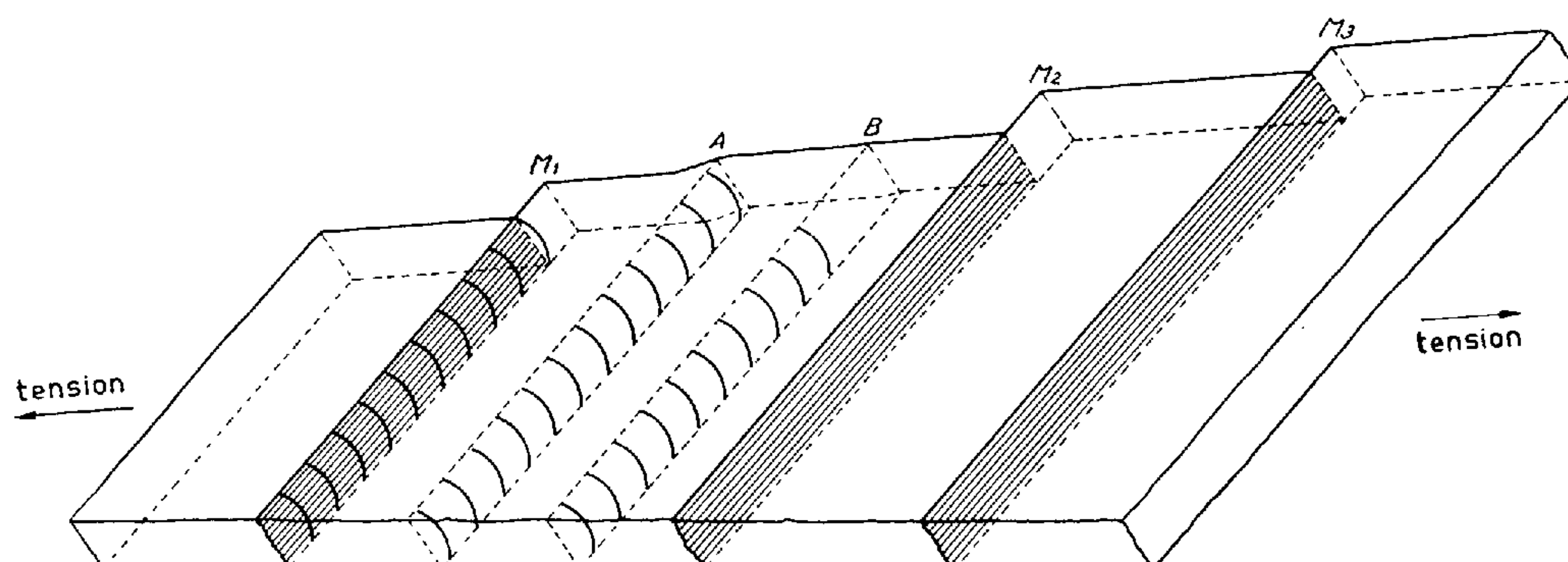


Fig. 2. — Schéma de l'orientation du cristal par rapport à l'axe de traction.

C'est l'évidence directe de ce deuxième cas que l'on voit sur la micrographie électronique (*fig.* 1) prise par transmission lors de la déformation d'un monocristal d'aluminium. Sur le bord du monocristal trois marches bien marquées, de grandeur différentes, sont visibles. Elles sont proportionnelles au nombre des dislocations sorties en surface. Pendant l'expérience, on les voit grandir au fur et à mesure que les dislocations sortent du cristal. Si l'on prend pour chaque dislocation un vecteur de Burgers unitaire dont la direction est perpendiculaire au bord, on peut calculer respectivement pour les marches M_1, M_2 et M_3, 3 750, 4 500 et 410 dislocations sorties. Toutefois, ces nombres doivent être corrigés car le bord de l'échantillon étant plus aminci les marches apparaissent de ce fait agrandies sur la figure ([2]).

De plus, sur la marche M_1, à l'intérieur du cristal, un très grand nombre de dislocations sont empilées les unes derrière les autres dans le plan de glissement comme le représente schématiquement la figure 2. Entre les marches M_2 et M_3, on aperçoit encore deux rangées de dislocations qui se déplacent sur des plans de glissement parallèles mais ne sont pas encore arrivées en surface; c'est pourquoi il n'est pas possible d'observer dans leur prolongement une marche sur le bord. Cependant, sur une des rangées les dislocations étant presque arrivées en surface, il se produit une certaine courbure dans leur prolongement (en A).

En conclusion, l'expérience décrite montre d'une façon indubitable comment la déformation platisque est le résultat du déplacement des dislocations dans les cristaux.

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) A Berghezan et A. Fourdeux, *Congrès International de Microscopie électronique*, Berlin, septembre 1958.

([2]) B. P. Hirsch, Communication privée.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Viscosité des solutions ternaires : alcool polyvinylique-eau-sel minéral.* Note de M. **Henri Buc**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les propriétés thermodynamiques de l'alcool polyvinylique $[-CH_2-CHOH]_n$ en solution aqueuse sont modifiées par l'introduction d'un sel minéral ([1]), ([2]). Il en est de même pour les caractéristiques hydrodynamiques, comme la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et le coefficient K du développement de la viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration $(\eta-\eta_0)/\eta_0 c = [\eta] + K[\eta]^2 c$.

Nous avons étudié le comportement viscosimétrique des solutions ternaires alcool polyvinylique-eau-sel minéral en faisant varier la nature du sel, la concentration de celui-ci et celle du polymère. Les résultats

obtenus nous ont permis de tracer les courbes représentant les variations de la viscosité spécifique réduite ($\eta-\eta_0/\eta_0 c$) en fonction de la concentration en alcool polyvinylique, pour divers solvants mixtes eau-sel minéral.

Dans ce qui suit : η_0 est la viscosité absolue de la solution saline à la température considérée (25°C), η la viscosité absolue de la solution ternaire à la même température, c la concentration en polymère et μ la force ionique.

Pour tous les électrolytes étudiés, quelle que soit leur concentration, la fonction ($\eta-\eta_0/\eta_0 c$) $= f(c)$ est linéaire lorsque la concentration C est inférieure à 10 g/l, ce qui permet de définir un coefficient K caractéristique de la solution du sel minéral,

$$\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0 c}=[\eta]+\mathrm{K}[\eta]^2 c.$$

Au-delà de cette limite, la ligne représentative de cette fonction s'incurve généralement en tournant sa concavité vers l'axe des concentrations, c'est-à-dire dans un sens opposé à celui que laisserait prévoir un développement en série plus complet de l'exponentielle,

$$\eta=\eta_0 e^{[\eta]c}.$$

Les valeurs trouvées pour $[\eta]$ et K sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Solvant.	μ.	d_4^{25}.	η_0 à 25°C.	$[\eta]$ à 25°C.	K à 25°C.	$[\eta]\eta_0$.
	H_2O	0	0,997	0,8937	35,7	0,87	31,9
	$IK+H_2O$	0,43	1,055	0,874	37,5	0,90	34,3
Sels précipitants	$BrK+H_2O$	0,42	1,0345	0,884	36,0	0,90	31,8
	$ClK+H_2O$	0,42	1,018	0,892	35,5	0,90	31,6
	$SO_4(NH_4)_2+H_2O$	0,40	1,008	0,915	34,1	0,87	31,2
	$SCN(NH_4)+H_2O$	0,36	1,006	0,884	34,1	0,98	30,1
Variation avec la force ionique	$SO_4(NH_4)_2+H_2O$	0,40	1,008	0,915	34,1	0,87	31,2
		0,60	1,013	0,927	33,2	0,88	30,8
		1,20	1,027	0,960	30,2	1,18	29,0
		1,53	1,037	0,974	28,0	1,27	27,3
	$SO_4K_2+H_2O$	0,52	1,022	0,9315	33,2	0,90	30,9
		0,69	1,030	0,9455	32,0	0,92	30,2
		0,82	1,037	0,951	30,3	1,03	29,1
		0,92	1,041	0,9635	29,0	1,17	27,9

μ (force ionique) $=\frac{1}{2}\sum_i C_i z_i^2$;
z_i, électrovalence de l'ion;
C_i, concentration de l'ion en ion-gramme par litre;
d_4^{25}, densité de la solution saline à 25°C par rapport à l'eau prise à 4°C;
η_0, viscosité de la solution saline à 25°C évaluée en centipoises;
$[\eta]$, viscosité intrinsèque de l'échantillon d'alcool polyvinylique dans la solution saline évaluée en $cm^3.g^{-1}$;
K, coefficient viscosimétrique sans dimension.

Dans des solutions électrolytiques de même force ionique, la présence du sel minéral provoque des modifications différentes de la viscosité intrinsèque. L'effet lyotrope qui se manifeste de cette façon conduit à la classification suivante :

$SCNNH_4$ — $SO_4(NH_4)_2$, SO_4K_2	ClK BrK	IK
← 1	2	3 →

1, abaissement de la viscosité intrinsèque du polymère;
2, aucune modification significative de la viscosité intrinsèque;
3, augmentation de la viscosité intrinsèque.

Lorsque la présence d'un sel provoque une diminution de $[\eta]$, l'effet est d'autant plus important que la force ionique est plus élevée.

Les valeurs du coefficient K pour les solutions ternaires sont égales ou supérieures à la valeur correspondant à la solution binaire alcool polyvinylique-eau.

La dernière colonne rassemble les valeurs du produit $[\eta]\,\eta_0$ qui nous paraît être une grandeur intéressante dans l'interprétation du phénomène.

Précisions expérimentales. — Les mesures ont porté sur un échantillon d'alcool polyvinylique (contenant moins de 1 % de groupes acétyles résiduels), dont la viscosité intrinsèque dans l'eau pure est 35,7 $cm^3.g^{-1}$, ce qui correspond à une masse moléculaire M = 10 300 si l'on admet la relation (3)

$$[\eta] = 0,14\,M^{0,6}.$$

Les expériences ont été faites à 25°C (± 0,05°C) avec des viscosimètres à écoulement en choisissant des temps d'écoulement suffisants pour que la correction d'énergie cinétique soit négligeable.

Le trouble qui apparaît au cours du temps dans les solutions ternaires contenant des sels précipitants, ne modifie pas de façon significative la concentration de l'alcool polyvinylique. Après centrifugation, décantation et passage sur des résines échangeuses d'anions et de cations, la solution binaire régénérée ne présente pas de variation de titre ni de modification de viscosité intrinsèque supérieures à 1 %.

L'erreur absolue sur les viscosités intrinsèques mesurées est évaluée à 0,3 $cm^3.g^{-1}$; l'erreur relative sur K à 10 % au maximum.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) A. Dobry et F. Boyer, *J. Chim. Phys.*, 40, 1943, p. 151.
(2) J. Néel, *Ann. Chim.*, 13e série, 2, 1957, p. 870.
(3) H. A. Dieu, *J. Polym. Sc.*, 12, 1954, p. 417-438.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Ecole supérieure de Physique et Chimie,* 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

MACROMOLÉCULES. — *Études des interactions ions-polyélectrolytes par la méthode de la diffusion.* Note de MM. **Roger Marignan** et **Gérard Crouzat-Reynes**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Pour étudier les interactions entre les petits ions et les polyélectrolytes, on peut s'adresser avec profit aux méthodes de la diffusion.

Ces méthodes présentent déjà l'avantage par rapport aux procédés électriques (conductivité, transport) d'être mieux adaptées pour toute interprétation ultérieure de phénomènes dans lesquels le processus directeur est le mouvement réel, et non un mouvement imposé, des petits ions en présence de macroions. Par rapport aux méthodes basées sur les propriétés thermodynamiques (courbe de titration, mesure d'activité, etc.), elles présentent aussi la supériorité de ne nécessiter l'addition au milieu d'aucune substance étrangère ni même d'instruments de mesure susceptibles de perturber l'état réel du système.

De plus, les méthodes habituelles d'étude des interactions nécessitent pour leur interprétation, l'hypothèse d'une division idéalisée en deux classes « libres » et « liés » des ions de signe contraire aux macroions, ions qui sont en réalité distribués suivant une loi qu'il est impossible d'atteindre par l'expérience. On est ainsi conduit à définir un taux de liaison ou d'interaction d'une façon purement opérationnelle.

Dans le cas des expériences de diffusion en régime permanent où l'on observe en présence du polyion un flux de diffusion des petits ions plus faible qu'en son absence, on peut utiliser une interprétation analogue. On admet en effet que les ions liés ne contribuent pratiquement en rien au flux observé et que, par suite, en comparant la valeur apparente du coefficient de diffusion des petits ions dans les deux cas, on a eu en somme une mesure du taux de liaison.

Cette interprétation, expliquant l'abaissement du coefficient de diffusion par le fait que c'est une fraction seulement des ions totaux qui diffusent, est correcte du point de vue de la diffusion en régime permanent. Dans ce cas, en effet, ne se pose pas le problème de la présence et de l'échange de diverses classes d'ions compensateurs au comportement diffusionnel différent. En effet, même en admettant qu'il y a plusieurs espèces non échangeables, lorsque le régime permanent est établi, le flux de chaque espèce à travers une surface quelconque est constant au cours du temps. Le flux total est lui-même constant; on peut donc représenter le phénomène en introduisant un coefficient de diffusion, sorte de moyenne pondérale des coefficients de diffusion des différentes espèces et compte tenu de la composition de la solution.

Si les méthodes en régime permanent donnent ainsi une sorte d'effet global, celles en régime variable permettent au contraire une analyse plus pénétrante et plus fructueuse.

Il suffit de suivre en régime variable la diffusion au cours du temps. On peut étudier, par exemple, la variation avec le temps de la concentration moyenne en l'ion considéré d'un échantillon de polyélectrolyte de volume fini placé dans un milieu dont la concentration est maintenue constamment nulle en espèces diffusantes (1).

1° Si l'équation de la courbe expérimentale peut être déduite de la loi de Fick, cela signifie essentiellement que tous les ions, quels que soient leurs emplacements, ont la même faculté de se mouvoir. Un coefficient de diffusion peut alors être défini et mesuré. Mais, contrairement au cas du régime permanent, on ne peut plus admettre que ce coefficient est abaissé parce qu'une fraction seulement des ions totaux diffuse. Tous les ions peuvent également se mouvoir, avec la même mobilité qu'en solution aqueuse, mais seulement pendant une certaine fraction du temps total considéré, par suite d'une immobilisation temporaire au voisinage des charges fixes.

2° Lorsque la loi de Fick devient insuffisante pour représenter le phénomène, et l'examen des courbes expérimentales permet aisément de s'en rendre compte, c'est qu'on n'a plus affaire à un phénomène de diffusion uniparticulaire pur, soit parce que les ions de signe contraire aux macroions, et non échangeables entre eux, ont des mobilités de diffusion différentes suivant leurs emplacements, soit parce qu'au phénomène de diffusion se superpose un échange lent entre les diverses espèces ioniques.

L'analyse mathématique des écarts de cette courbe par rapport au comportement idéal doit permettre d'atteindre les mobilités diffusionnelles ou les vitesses d'échange entre les diverses classes d'ions.

(1) Il s'agit ici de concentration en ions radioactifs, car comme cela a été montré dans la thèse de l'un de nous (2), les concentrations ioniques dans les deux phases en présence (gels ou sols de polyélectrolytes d'une part, solution d'autre part) doivent avoir, au préalable, atteint leur équilibre.

(2) G. Crouzat-Reynes, *Thèse docteur ès sciences physiques*, Montpellier, 1958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de complexes pentacyanés du ruthénium bivalent.* Note de Mlle **Jacqueline Legros**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence de divers dérivés pentacyanés du ruthénium bivalent a été mise en évidence. Le complexe aquopentacyané est obtenu par action du brome sur des solutions de ruthénocyanure, mais la réaction paraît donner aussi des dérivés tétracyanés.

J'ai précédemment étudié les réactions d'hydrolyse de quelques complexes ferropentacyanés ([1]), et me suis proposé d'étendre les résultats à des complexes analogues du ruthénium bivalent.

L'existence de ruthénium-II pentacyanure n'avait pas encore été signalée, mais il a été montré tout récemment que, comme les ferrocyanures, les ruthénocyanures sont susceptibles de donner par hydrolyse des dérivés aquopentacyanés décelables et dosables colorimétriquement en mettant à profit leur réaction sur le nitrosobenzène ([2]).

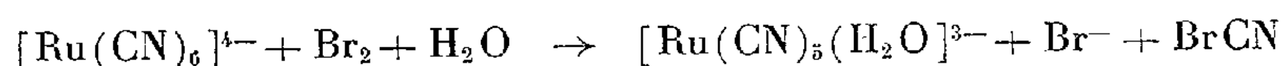
Le seul dérivé pentacyané du ruthénium connu jusqu'à présent est le ruthénium-III nitrosopentacyanure qui correspond dans la chimie du fer au nitroprussiate ([3]). Le nitroprussiate étant la matière première utilisée par Hofmann pour préparer les ferropentacyanures ([4]), j'ai essayé de préparer de même les ruthénoammino- et -aquopentacyanures.

Essai de préparation à partir du ruthénium-III *nitrosopentacyanure.* — *a.* Manchot a signalé que l'ammoniaque réagit sur le ruthénium-III nitrosopentacyanure en détruisant le groupe NO et en libérant de l'azote ([3]). J'ai fait agir une solution ammoniacale concentrée sur le ruthénium-III nitrosopentacyanure pendant 48 h à 4° C environ. J'ai précipité alors par addition d'alcool éthylique glacé et ai recueilli un produit gris rose initialement soluble dans l'eau (la solution réagit sur le nitrosobenzène avec formation d'une coloration rose orangé intense) mais devenant insoluble après séchage à l'air (le produit insoluble se colore aussi en rose orangé en présence de nitrosobenzène). Les rendements sont faibles.

b. J'ai traité une solution de ruthénium-III nitrosopentacyanure additionnée de carbonate de potassium par du chlorhydrate d'hydroxylamine. Il y a bien réaction, mais ici encore les produits précipités par l'alcool deviennent rapidement insolubles et les rendements sont faibles. Cependant, même à l'état solide, ils réagissent sur les solutions aqueuses de nitrosobenzène.

Il semble donc bien que dans chaque cas, il se soit formé des dérivés pentacyanés, puisqu'on observe la réaction caractéristique sur le nitrosobenzène. Mais la faiblesse des rendements et l'insolubilité des produits obtenus m'ont conduit à rechercher une autre méthode.

Action du brome sur les solutions aqueuses de ruthénocyanure de potassium. — Il est connu que le chlore ou le brome oxydent les solutions aqueuses de ferrocyanures en ferricyanures et peuvent transformer ces derniers en ferriaquopentacyanures ([5]), ([6]). J'ai constaté qu'il n'en est pas de même dans le cas des ruthénocyanures où le brome commence par agir sur les groupes cyanés en donnant du ruthénoaquopentacyanure, conformément à l'équation de réaction :



$$[Ru(CN)_6]^{4-} + Br_2 + H_2O \rightarrow [Ru(CN)_5(H_2O)]^{3-} + Br^- + BrCN$$

En effet, la solution obtenue se colore avec le nitrosobenzène. La coloration et le spectre d'absorption de la solution ne sont toutefois pas ceux du ruthénonitrosobenzènepentacyanure pur, mais d'un mélange de ce dernier et de ruthénodinitrosotétracyanure [2]. Il faudrait donc penser que l'action du brome donne tout à la fois du ruthénoaquopentacyanure et du ruthénodiaquotétracyanure. J'ai reconnu que la transformation complète du ruthénocyanure était obtenue par la mise en œuvre de 1,1 mol de brome par molécule de ruthénocyanure, ce qui est bien en accord avec le fait que la réaction va au-delà du dérivé pentacyané.

J'ai suivi aussi les variations du spectre d'absorption de la solution de ruthénocyanure au cours de l'action de l'eau de brome; il apparaît une bande d'absorption dont le maximum est situé vers 320 mμ. Le spectre se modifie au cours du temps, ce qui paraît témoigner d'une évolution plus ou moins complexe des solutions. D'autre part, si l'on fait réagir le brome en excès, on observe des modifications importantes dans les spectres des solutions; il semble se former des complexes du ruthénium à degré d'oxydation supérieur.

Quoi qu'il en soit, j'ai essayé d'utiliser la réaction du brome sur le ruthénocyanure pour préparer le ruthénoaquopentacyanure. Tandis que les premiers essais n'avaient porté que sur des solutions diluées de ruthénocyanure et de brome (de l'ordre de 10^{-3} M), j'ai utilisé pour les préparations des solutions concentrées (de l'ordre de 10^{-1} M) en proportions sensiblement équimoléculaires. J'ai opéré, soit à 0°, soit à 20° C, puis j'ai précipité par des mélanges convenables d'alcools éthylique et méthylique, dans l'espoir de redissoudre les précipités dans l'eau et de les purifier par précipitations et redissolutions successives, mais après une seule ou deux précipitations la dissolution dans l'eau n'est plus possible; j'ai tenté aussi d'isoler le ruthénoaquopentacyanure à partir des solutions aqueuses par évaporation sous vide sulfurique à 3 ou 4° C, le produit obtenu est d'abord soluble, mais ne peut être conservé sous vide sulfurique, sans devenir insoluble.

Les produits insolubles préparés sont attaqués à chaud par l'ammoniaque concentrée en donnant une solution qui contient vraisemblablement le dérivé amminé. De même, il doit se former des ruthénosulfito et arsénitopentacyanures par addition d'un sulfite ou d'un arsénite à la solution obtenue par action du brome sur le ruthénocyanure en milieu étendu. Au total, il semble bien qu'il existe toute une série de dérivés pentacyanés du ruthénium bivalent, tout comme dans le cas du fer.

(1) J. Legros, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1605.
(2) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 959.
(3) W. Manchot et J. Dusing, *Ber.*, 63, 1930, p. 1226.

([4]) K. A. Hofmann, *Lieb. Ann. Chem.*, 312, 1900, p. 1.
([5]) L. Cambi, *Gazz. Chim. ital.*, 41, n° 1, 1911, p. 157.
([6]) S. H. C. Briggs, *Chem. Soc.*, 1920, p. 1026.

(*Laboratoire de Chimie physique de l'École supérieure de Physique et de Chimie industrielles, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Comparaison de la rapidité d'échange des halogènes chlore, brome lorsqu'on mélange, soit* PBr_3 *et* PCl_3, *soit* $PFBr_2$ *et* PCl_3. Note (*) de M[lle] **Marie-Louise Delwaulle** et M. **Michel Bridoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

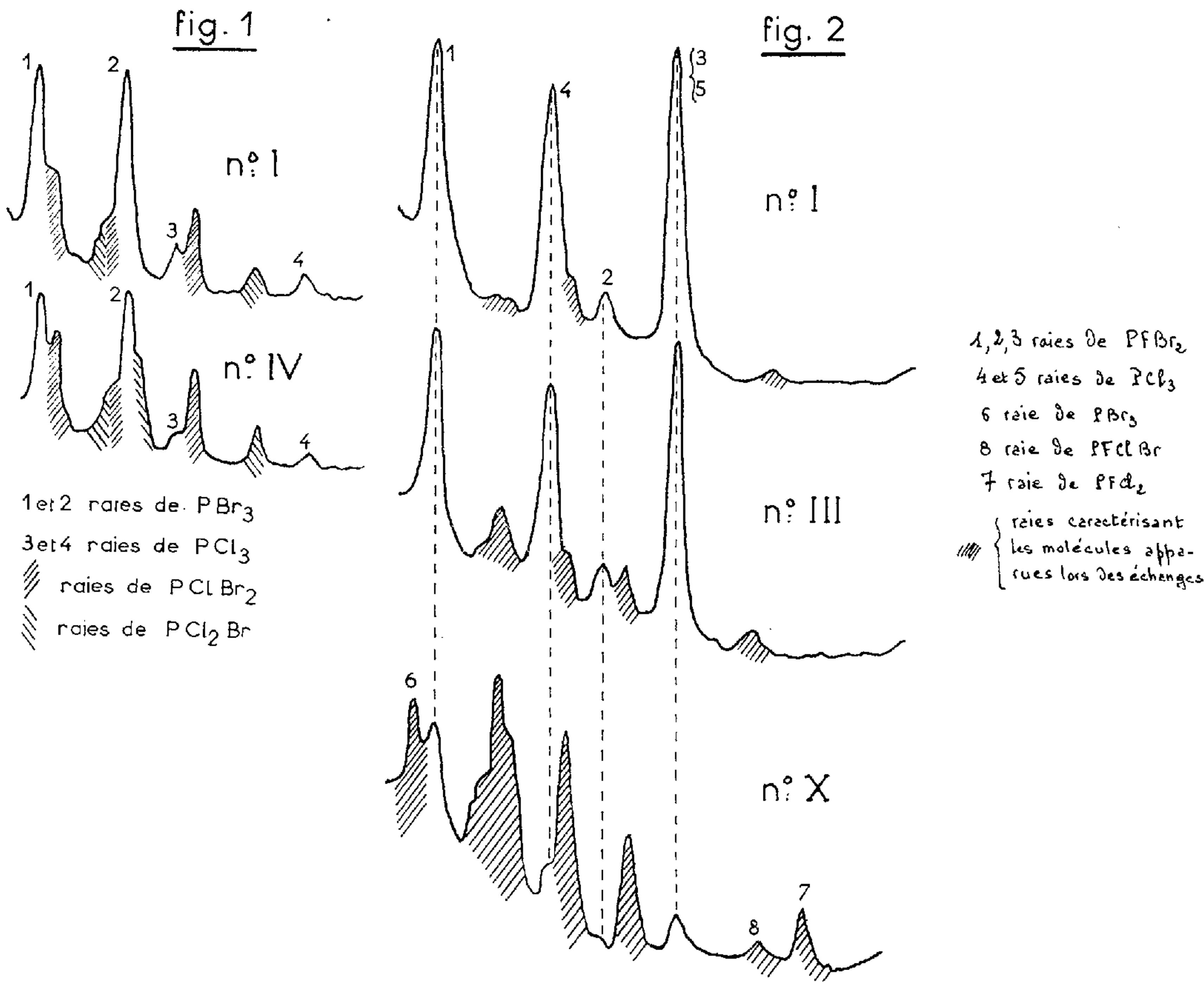
Le temps mis pour l'établissement de l'équilibre $PBr_3 + PCl_3 \rightleftharpoons PClBr_2 + PCl_2Br$ est beaucoup plus court que celui correspondant à l'échange des halogènes chlore-brome lors du mélange de $PFBr_2$ et PCl_3. C'est le fluor qui provoque cette diminution de la vitesse de réaction.

Les travaux de Booth ont montré qu'il était possible de fluorer partiellement PBr_3 et PCl_3 et d'isoler les deux bromofluorures et chlorofluorures ([1]), ([2]). L'un de nous a montré que lors du simple mélange de PCl_3 et PBr_3 un équilibre conduisait à la formation de $PClBr_2$ et PCl_2Br ([3]). Le mélange de $PFBr_2$ et $PFCl_2$ conduit à la formation de PFClBr ([4]). La spectroscopie Raman a été utilisée pour la mise en évidence de ces réactions équilibrées. Les fréquences de déformation de ces molécules permettent leur identification, elles sont consignées dans le tableau.

Le but du présent travail est l'étude des échanges qui se produisent lors du mélange de $PFBr_2$ et PCl_3. Nous disposons maintenant d'une source excitatrice assez intense pour pouvoir comparer la rapidité des échanges Cl-Br lors des réactions, soit de PBr_3 avec PCl_3, soit de $PFBr_2$ avec PCl_3.

1. *Établissement de l'équilibre* $PBr_3 + PCl_3 \rightleftharpoons PClBr_2 + PCl_2Br$. — Nous avons mélangé en proportions équimoléculaires PCl_3 et PBr_3 et pris aussitôt après cinq spectres successifs avec un temps de pose d'une demi-heure. Le premier montre qu'il s'est déjà formé des molécules mixtes. L'échange n'est pas terminé car le 2e spectre est nettement différent du 1er, le 3e est presque identique au 2e, les 4e et 5e sont les mêmes que le 3e, un spectre pris le lendemain n'a plus montré de variation. La réaction n'est donc pas instantanée mais elle est terminée au bout d'un temps compris entre 1 h et 1 h 30 mn. La figure 1 donne les enregistrements au microphotomètre des spectres 1 et 4.

2. *Étude de la réaction de* $PFBr_2$ *sur* PCl_3. — Les temps de pose ont été de 1 h. Après le mélange on a pris d'abord deux spectres successifs, puis un spectre le matin et un le soir pour les jours suivants. Ces spectres sont plus difficiles à interpréter que ceux de l'étude précédente car certaines raies



TABLEAU

Fréquences de déformation [cm⁻¹]

PBr_3	116	162	
$PClBr_2$	123	153	197
PCl_2Br	149	166	230
PCl_3	190	258	
$PFBr_2$	126	220	257
$PFClBr$	161	231	302
$PFCl_2$	200	271	327

coïncident pour deux corps, ainsi 257 cm^{-1} de $PFBr_2$ et 258 de PCl_3; mais il reste quand même en général au moins une raie qui peut servir à l'identification de chaque corps. Les résultats sont les suivants : le premier spectre montre surtout les raies des corps mis en jeu mais il est visible qu'il s'est formé un peu de PFClBr et de PCl_2Br. Le 2e spectre est pratiquement le même que le 1er. Le 3e montre un accroissement encore peu important de PFClBr et PCl_2Br. Ce n'est qu'après une trentaine d'heures que l'aspect des spectres subit d'une fois à l'autre une variation importante, PBr_3 et $PFCl_2$ commencent alors à apparaître. A partir de 60 h les variations cessent d'être importantes et la réaction est terminée au bout de quatre jours. La figure 2 donne les enregistrements des spectres 1 (1re heure), 2 (15e heure), 10 (4 jours). Le mélange final ne contient plus beaucoup de $PFBr_2$ et PCl_3, il est assez riche en PBr_3 et $PFCl_2$. La teneur en PFClBr est restée assez faible. PCl_2Br et $PClBr_2$ sont présents.

Il y a donc eu un ralentissement très important dans la vitesse de l'échange Cl-Br lorsqu'on a remplacé PBr_3 par $PFBr_2$.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) HAROLD SIMMONS BOOTH et SPENCER G. FRARY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2934.

(2) HAROLD SIMMONS BOOTH et ABE ROSCOE BOZARTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2927.

(3) M.-L. DELWAULLE, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 389.

(4) M.-L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 796.

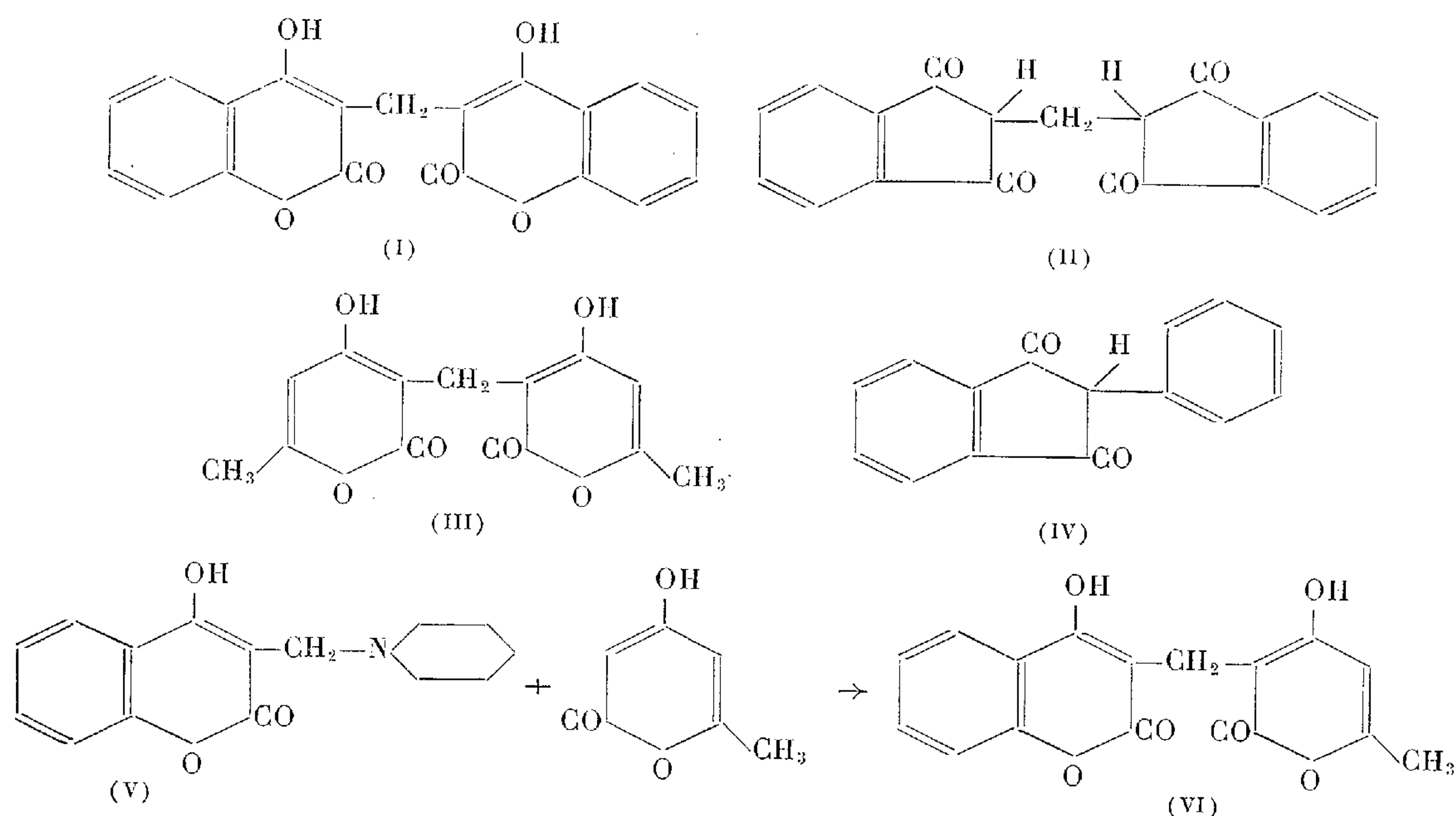
(Laboratoire de Chimie minérale, Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel analogue structural du dicoumarol.* Note (*) de MM. **Darius Molho** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dérivé dissymétrique (VI) [(hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 yl-3) méthyl-3 hydroxy-4 coumarine] est doué de propriétés hypoprothrombinémiantes. Il est obtenu, soit par traitement d'un mélange d'hydroxy-4 coumarine et d'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 au formol, soit par chauffage à 150° de la base de Mannich (V) avec la même pyrone.

A la suite de nos premières recherches sur les antivitamines K (1), on pouvait se demander si l'action anticoagulante du dicoumarol (I) n'était pas liée à la symétrie de l'édifice structural en cause. En effet, plusieurs molécules « symétriques » telles que le « diphtiocol » le « di-thiocoumarol » et la « méthylène-33' bis-chromone » se sont révélées douées de propriétés hypoprothrombinémiantes (2), (3). Cependant un tel type de symétrie est insuffisant puisque des composés comme la méthylène-2 bis-indane-

dione-1.3 (II) et la méthylène-3 bis-(méthyl-6 hydroxy-4 pyrone-1.2) (III) sont complètement inactives ([4]), alors qu'au contraire la phényl-2 indanedione-1.3 (IV), est l'une des antivitamines K les plus utilisées en thérapeutique à l'heure actuelle ([5]).



Dans le cadre de nos recherches sur les relations entre la structure chimique et les propriétés pharmacodynamiques des corps de cette série, il était intéressant d'envisager également l'étude de la (méthyl-6 hydroxy-4 pyrone-2 yl-3) méthyl-3 hydroxy-4 coumarine (VI) qui peut être considérée comme intermédiaire entre le dicoumarol (I) très actif, et la bis-pyrone (III) inactive. Ce nouveau composé a tout d'abord été obtenu par action de l'aldéhyde formique sur une solution aqueuse renfermant des quantités équimoléculaires d'hydroxy-4 coumarine et d'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2. Malheureusement cette méthode aboutit à un mélange complexe renfermant non seulement le corps cherché, mais également du dicoumarol souillé d'une certaine quantité du dérivé de formule (III).

Les deux composés symétriques (I) et (III) sont beaucoup moins solubles dans l'alcool bouillant que la molécule dissymétrique (VI), ce qui permet de les fractionner dans une certaine mesure. Néanmoins, en raison du nombre élevé de recristallisations qu'exige une purification complète de la substance en question, le rendement global de cette méthode est excessivement faible. En fin de compte une préparation plus rentable a pu être mise au point par généralisation d'un procédé que l'un de nous a décrit récemment à l'occasion de la synthèse d'autres molécules de la même

série ([6]) et qui, entre temps, a également fait l'objet de recherches de la part d'Abramovitch et Gear ([7]).

Ce procédé consiste à faire agir l'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 sur la base de Mannich (V) elle-même obtenue par condensation du formol et de la pipéridine avec l'hydroxy-4 coumarine selon Robertson et Link ([8]).

Le chauffage à 150° des deux réactifs laisse cependant apparaître en plus du dérivé (VI) une certaine proportion de dicoumarol en raison de l'instabilité de la base de Mannich.

Les propriétés de la substance (VI) obtenue par ces deux méthodes sont identiques, et le point de fusion du mélange de deux échantillons d'origine différente n'est pas abaissé. Notons pour terminer que la susbtance (VI) possède effectivement des propriétés hypoprothrombinémiantes et que son action vis-à-vis du lapin est environ cinq fois moins élevée que celle du dicoumarol.

Partie expérimentale. — *(Hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 yl-3) méthyl-3 hydroxy-4 coumarine* $C_{16}H_{12}O_6$. — *Première préparation :* Un mélange équimoléculaire d'hydroxy-4 coumarine et d'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2, en solution aqueuse à 100° et à saturation, est additionné d'un excès de formol à 40 %, puis chauffé au reflux pendant 1 mn environ. Après refroidissement, le précipité obtenu est essoré puis épuisé plusieurs fois à l'eau bouillante. De nombreuses recristallisations dans l'alcool chaud de la fraction la plus soluble, permettent finalement d'aboutir à un composé blanc (F 193°) dont l'analyse correspond à la formule $C_{16}H_{12}O_6$ (calculé %, C 64; H 4; trouvé %, C 64; H 3,93).

Deuxième préparation : 259 mg de N-pipéridino méthyl-3 hydroxy-4 coumarine sont intimement mélangés à 126 mg de méthyl-6 hydroxy-4 pyrone-2 et le tout est porté dans un tube de verre au bain métallique à 150-160° pendant 20 à 30 mn. Au refroidissement on ajoute un peu d'acide acétique et porte à l'ébullition. Les cristaux apparus ultérieurement sont du dicoumarol impur F 275° (110 mg) et une recristallisation dans la cyclohexanone remonte le point de fusion à 288° (point de fusion mélangé avec un échantillon authentique de dicoumarol non abaissé). Les eaux-mères acétiques concentrées abandonnent des cristaux qui, repris dans l'alcool chaud, fondent à 193° et correspondent à l'(hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-2 yl-3) méthyl-3 hydroxy-4 coumarine, identique à la substance provenant de la première préparation.

(*) Séance du 16 février 1959.

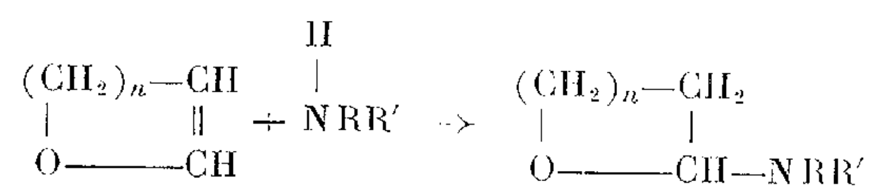
([1]) P. Meunier et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 371.
([2]) C. Mentzer, P. Meunier, J. Lecoq et D. Billet, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 12, 1945, p. 430.
([3]) P. Meunier, C. Mentzer, Buu-Hoï et Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1945, p. 384.
([4]) K. Jansen et K. Jensen, *Z. Physiol. Chem.*, 277, 1942, p. 66.
([5]) P. Meunier, C. Mentzer et D. Molho, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1666.

(6) D. Molho, *IVe Congrès International Biochimie de Vienne*, septembre 1958, p. 4.
(7) R. Abramovitch et J. Gear, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1501.
(8) D. Robertson et K. Link, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1883.

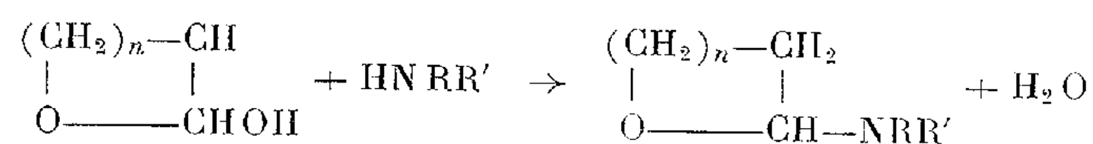
CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle méthode de préparation d'α-amino-époxydes.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Daniel Véron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-aminotétrahydropyrannes peuvent être obtenus par aminolyse de l'α-diméthylamino ou de l'α-méthylaminotétrahydropyranne. Cette méthode de préparation d'aminoépoxydes est très générale; elle est peu sensible à la basicité de l'amine et réussit encore avec des amines très encombrées.

Nous avons précédemment signalé deux méthodes de préparation d'α-aminoépoxydes : l'addition d'amine à un oxyde vinylique qui est limitée

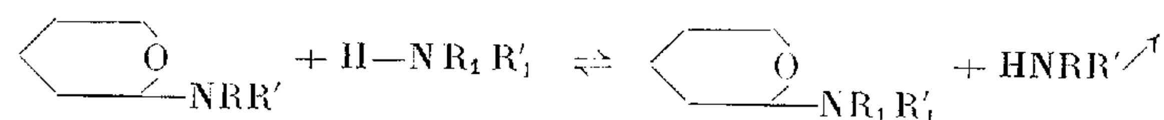


aux amines peu basiques, aux amines aromatiques (1). La réaction à partir d'un hémiacétal qui est plus générale; elle permet d'utiliser des amines



plus basiques, mais elle échoue dans le cas des amines fortement encombrées (2).

L'aminolyse des aminoépoxydes nous a permis de mettre au point une troisième technique de préparation d'aminoépoxydes,



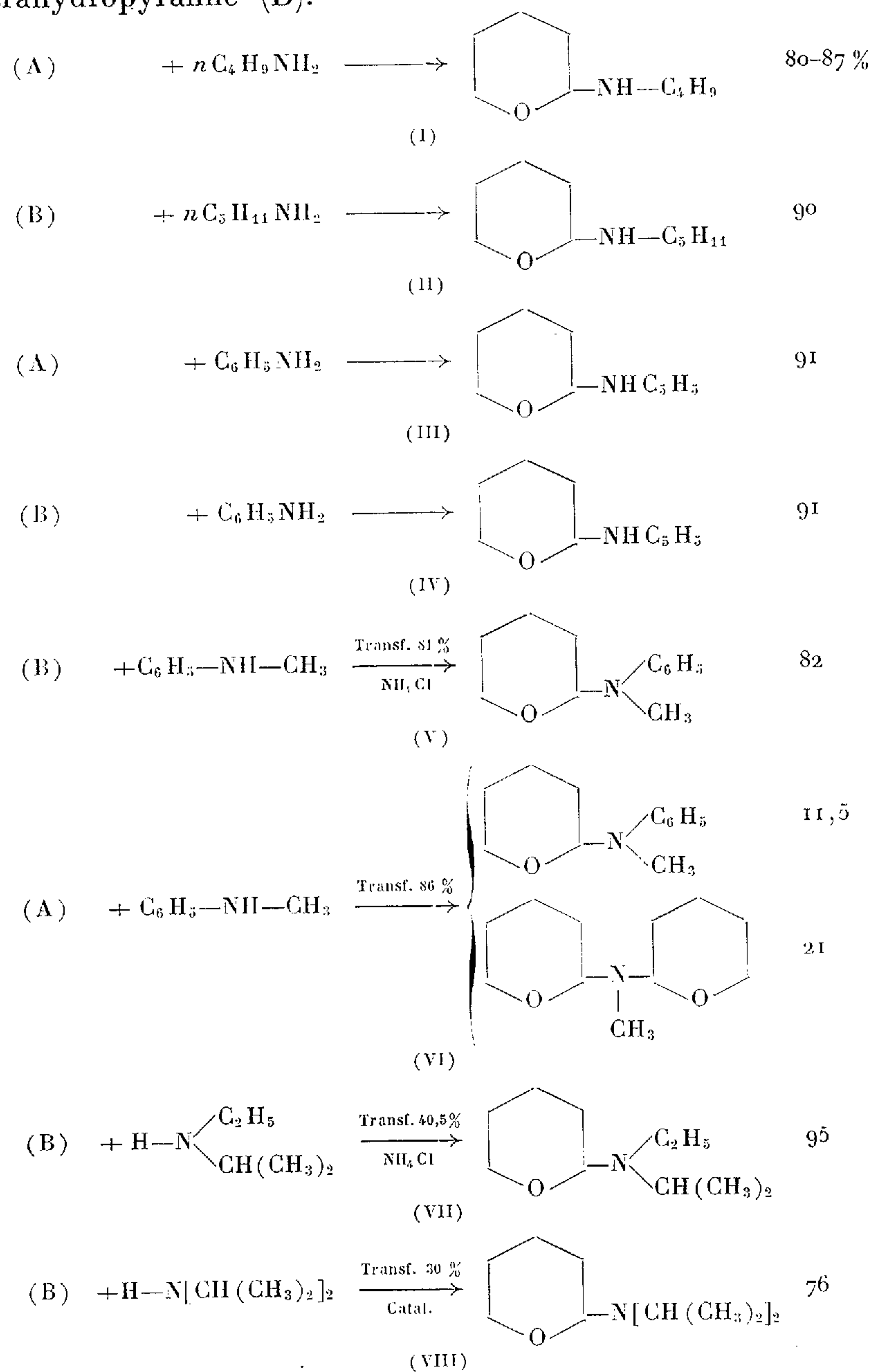
Cette réaction permet d'échanger la fonction basique d'un aminotétrahydropyranne si l'amine formée est assez volatile pour être éliminée par distillation; c'est pourquoi nous avons utilisé l'α-diméthylamino et l'α-méthylaminotétrahydropyranne.

Le premier a été obtenu par Glacet et Gaumeton avec un rendement de 85 % à partir de l'α-hydroxytétrahydropyranne et de la solution aqueuse commerciale de diméthylamine; la même technique nous a donné le méthylaminotétrahydropyranne avec un rendement de 75 %.

L'utilisation du méthylaminotétrahydropyranne n'est intéressante que lorsque la réaction d'aminolyse s'effectue rapidement à une température inférieure à 100°; dans les autres cas l'aminolyse est concurrencée par

la transformation du méthylaminotétrahydropyranne en méthyl di-(tétrahydropyryl) amine.

Dans le tableau ci-après nous résumons les principaux résultats obtenus par aminolyse du méthylaminotétrahydropyranne (A) ou du diméthylaminotétrahydropyranne (B).



La technique expérimentale consiste simplement à chauffer sous une très bonne colonne Crismer un mélange de l'aminoépoxyde et d'amine

(excès 10 à 30 %). La température varie de 60 à 130° suivant la facilité de la réaction et l'on ajuste la pression pour maintenir un léger reflux. Le dégagement d'amine volatile est suivi par acidimétrie.

La réaction n'est pas limitée par la basicité de l'amine; des amines de basicités aussi différentes que la butylamine et l'aniline réagissent avec une égale facilité [(I), (III), (IV)].

L'encombrement stérique au voisinage de la fonction amine rend la réaction plus difficile; il vaut mieux dans ce cas renoncer à utiliser le méthylaminotétrahydropyranne [(V), (VI)]; lorsque l'empêchement stérique devient important il suffit généralement de 0,1 g de chlorure d'ammonium pour catalyser la réaction [(V), (VII)]. Dans le cas limite de la diisopropylamine nous avons dû rechercher un catalyseur plus énergique; un mélange d'acide borique et de chlorure de magnésium nous a permis d'obtenir un rendement satisfaisant (VIII).

La préparation des α-aminoépoxydes par aminolyse est plus générale que l'ensemble des deux méthodes que nous avions d'abord proposées; elle convient particulièrement bien pour la préparation de dérivés d'amines peu basiques ou encombrées.

L'addition de quantités croissantes d'eau ne facilite pas la réaction, ce qui montre que l'hémiacétal n'est pas un intermédiaire de la réaction d'aminolyse. Cette conclusion est vérifiée par la possibilité d'obtenir par aminolyse le diisopropylaminotétrahydropyranne qui n'avait pu être préparé directement à partir de l'α-hydroxytétrahydropyranne ([2]).

La plupart des aminoépoxydes signalés dans cette Note étaient connus; l'un d'eux, le diisopropylaminotétrahydropyranne, a été signalé par Lamant ([3]). Nous les avons identifiés par leurs constantes physiques et leurs produits d'hydrolyse. Les nouveaux aminoépoxydes ont été, en outre, hydrogénés en aminoalcools.

Les résultats expérimentaux seront publiés dans un autre recueil.

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) CH. GLACET, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 576; CH. GLACET et G. BONNEMAISON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 305.

([2]) CH. GLACET et Mme F. BLANCHARD-BIELLI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1467.

([3]) M. LAMANT, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 20, 1953, p. 920.

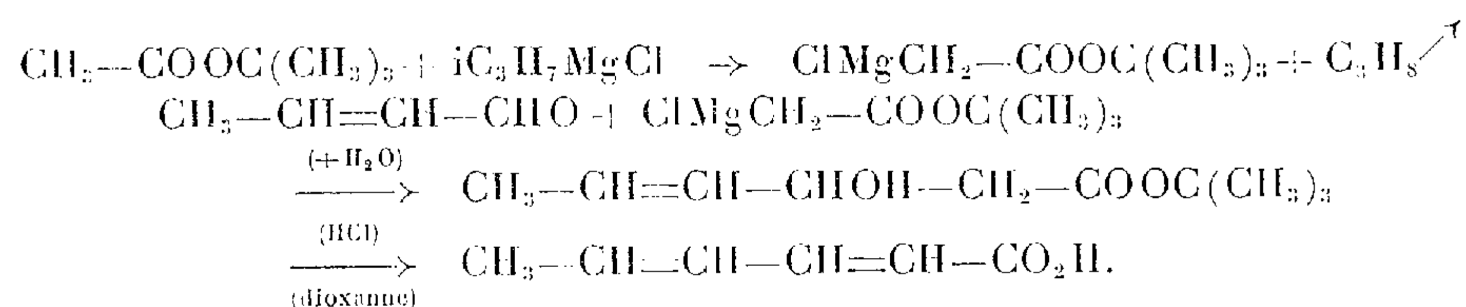
(*Laboratoire de Chimie organique et IIIe cycle de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse de l'acide sorbique.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du dérivé chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle avec l'aldéhyde crotonique, suivie d'une hydrolyse et d'une déshydratation simultanées de l'hydroxyester obtenu, permettent d'isoler 70 % d'acide sorbique. Cette synthèse est à la fois plus avantageuse que celle de Doebner et plus aisée que celle de Boese.

L'acide hexadiène-2.4 oïque, trans-trans, ou acide sorbique, trans-trans, $CH_3—CH=CH—CH=CH—CO_2H$, est de plus en plus utilisé par les biologistes à cause de ses divers effets physiologiques et de ses propriétés bactéricides. Il sert également de matière première pour des synthèses diéniques très variées et ses esters sont employés dans la préparation de films durs.

Nous avons pu mettre au point une nouvelle synthèse de cet acide par *condensation de l'acétate de tertiobutyle avec l'aldéhyde crotonique en présence de chlorure d'isopropylmagnésium.*



Dans une étude générale sur l'action des composés organomagnésiens sur les esters ([1]), nous avons en effet montré que les halogénures d'alcoylmagnésium α-ramifiés ne se fixent pas sur le groupe carbonyle des esters d'alcool tertiaire. Parmi ces derniers, les composés $—CH_2—COOC\langle$ subissent une protolyse complète sous l'influence de l'agent magnésien et se condensent très lentement et très incomplètement sur eux-mêmes, la réaction de Claisen étant gênée par l'encombrement du radical alcoxyle. Les dérivés halogénomagnésiens des esters considérés peuvent donc être utilisés comme de véritables réactifs de Grignard et condensés facilement sur les molécules carbonylées les plus variées.

Les résultats obtenus avec des composés cétoniques saturés, aliphatiques, cyclaniques ou aromatiques, ont été exposés antérieurement ([1]), ([2]). Nous avons, depuis lors, étendu notre étude aux aldéhydes et aux cétones éthyléniques.

Avec les aldéhydes α.β-éthyléniques, en particulier, nous avons constaté que les dérivés $XMgCH—COO\langle$ ne s'additionnent pas sur la double liaison mais se fixent presque totalement sur le C=O et permettent d'obtenir les esters β-hydroxylés γ.δ-éthyléniques correspondants avec de bons rendements. Ces derniers résistent à la saponification par les alcalis mais subissent une hydrolyse et une déshydratation simultanées sous l'influence des acides concentrés et se transforment en acides diéthyléniques conjugués. La technique de préparation que nous proposons pour l'acide sorbique est une application de cette méthode générale de synthèse. L'opération est réalisée en trois étapes :

1° On obtient le dérivé chloromagnésien de l'ester en introduisant

lentement une mole d'acétate de tertiobutyle, dilué de son poids d'éther sec dans une mole de chlorure d'isopropylmagnésium.

2° Lorsque le dégagement de propane s'est calmé on fait tomber, aussi rapidement que possible, une demi-mole d'aldéhyde crotonique, également dissous dans son poids d'éther, et l'on complète la réaction par un chauffage de 3 h au bain-marie.

Une distillation fractionnée précise permet de séparer l'acétylacétate de tertiobutyle, qui se forme toujours en faible quantité, de *l'hexène-4-ol-3 oate de tertiobutyle*, dont le rendement, calculé par rapport à l'aldéhyde introduit, atteint 65 à 70 % suivant les opérations. Cet hydroxyester, $CH_3—CH=CH—CHOH—CH_2—COOC(CH_3)_3$, $C_{10}H_{18}O_3$, est un liquide incolore à odeur douceâtre agréable.

$É_2$ 80-81°; n_D^{25} 1,4401; d_4^{25} 0,956; R. M. 51,28 (calculé 51,09). C %, trouvé 63,93, calculé 64,49; H %, trouvé 9,75, calculé 9,74.

Son spectre d'absorption ultraviolet : $\lambda_{max}^{alcool} = 264$ mμ, ε = 26, montre qu'il contient moins de 0,1 % d'ester diéthylénique conjugué ([3]).

3° L'hydrolyse et la déshydratation simultanées du composé précédent sont effectuées par une ébullition d'une heure en présence d'acide chlorhydrique concentré dans le dioxanne, suivant la technique que nous avons précédemment décrite ([1]).

Le rendement en acide sorbique, trans-trans, F 135°, est quantitatif.

Cette synthèse simple et rapide, réalisée à partir de matières premières facilement accessibles, est à la fois plus avantageuse que la méthode de préparation classique de Doebner ([4]) et plus aisée que le procédé proposé par Boese et décrit dans un brevet américain ([5]).

La méthode de Doebner, par condensation de l'acide malonique avec l'aldéhyde crotonique au sein de la pyridine, fournit seulement 25 à 40 % d'acide sorbique, suivant la pureté des produits de départ, la température et la durée de chauffage ([6]), ([7]). Les modifications récemment proposées à cette méthode ([8]) ne permettent pas de dépasser un rendement de 50 %.

Le procédé de Boese, qui consiste à fixer l'aldéhyde crotonique sur le cétène en présence de quantités catalytiques de fluorure de bore, donnerait jusqu'à 73 % d'acide mais comporte tous les inconvénients inhérents à la préparation et à la manipulation du cétène ([9]).

On peut généraliser sans difficultés aux acides diéthyléniques homologues, la préparation que nous avons décrite, à titre d'exemple, pour l'acide sorbique.

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) Y. MARONI-BARNAUD et J. E. DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 279; Y. MARONI-BARNAUD, *Thèse Docteur ès sciences*, Paris, 1956.

([2]) Y. MARONI-BARNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1959 (sous presse).

([3]) J. L. H. ALLAN, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1862.

(4) O. Doebner, *Ber. Chem. Ges.*, 33, 1900, p. 2140.
(5) A. B. Boese Jr, Brevet américain n° 2.484.0607, 1949; *Chem. Abstr.*, 44, 1950, p. 1529*f*.
(6) C. F. H. Allen et J. Van Allan, *Org. Synth.*, 24, 1944, p. 92.
(7) R. Joly et G. Amiard, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 139.
(8) L. Canonica et T. Bachetti, *Gazz. Chim. Ital.*, 83, 1953, p. 1043.
(9) J. W. Williams et C. D. Hurd, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 122.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action déshydratante de l'acide tungstique en phase liquide sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires.* Note de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Chantal de Fournas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent l'action sélective de l'acide tungstique sur différentes espèces d'alcools.

L'acide tungstique est connu pour son action hydratante et déshydratante. Nombreux sont les brevets et les publications qui en revendiquent l'action catalytique à froid, dans l'hydratation des carbures non saturés pour les transformer en alcools correspondants. Au contraire, à haute température et en phase gazeuse, le même réactif est employé, mélangé à divers déshydratants tels que TiO_2, Al_2O_3, ... pour aboutir à partir des alcools à des carbures éthyléniques ou, à partir des diols à des cétones. C'est ainsi que, d'après un brevet (Carbide and Carbon Chemicals Corp. Brit.) (1), on obtient du styrolène par passage de vapeurs d'alcool phényléthylique secondaire à 250-260°, sur un mélange de 20 % de WO_3 et 80 % de Al_2O_3. En travaillant en phase liquide, nous avons noté que l'acide tungstique conservait à la température d'ébullition des différents produits employés, son action déshydratante.

Cependant, nous avons remarqué que cette action est spécifique et varie selon la structure des alcools mis en œuvre.

Les alcools primaires aliphatiques, ramifiés en α tels que le méthyl-2 butanol-1, le méthyl-2 pentanol-1, l'éthyl-2 butanol-1, l'éthyl-2 hexanol-1, ou non ramifiés tels que l'alcool laurique, ne se déshydratent pas. Les alcools secondaires aliphatiques, au contraire, se déshydratent pour aboutir au carbure éthylénique. C'est le cas de l'alcool caprylique ou octanol-2. Les alcools tertiaires aliphatiques se déshydratent quantitativement à condition que leur point d'ébullition dépasse 110-120° C pour donner eux aussi des carbures éthyléniques. C'est le cas du diméthyl-2.5 hexanol-2. L'alcool tertiobutylique, bien que tertiaire, ne subit aucune déshydratation, probablement parce que son point d'ébullition n'est pas assez élevé. On note la même inertie du réactif vis-à-vis de l'alcool butylique secondaire, pour une raison identique.

Dans la série aromatique, l'alcool benzylique fournit le dibenzyléther. L'alcool phényléthylique primaire donne le diphényléther, alors que le secondaire fournit principalement du styrolène. Le diméthylbenzyl carbinol, alcool tertiaire aromatique, se déshydrate aisément pour donner le carbure éthylénique correspondant.

Méthode opératoire. — On maintient pendant 4 h, au moyen d'un chauffe-ballon électrique, l'alcool étudié dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Les proportions employées sont de 10 parties en poids d'alcool pour 2 parties d'acide tungstique. Au cours du chauffage, on remarque habituellement que la couleur jaune de l'acide tungstique passe au vert, ce qui indique une réduction de cet acide. En fait, en plus de l'action déshydratante de cet acide, se greffe toujours une légère action oxydante qui aboutit à la formation de quelques milligrammes de cétone ou d'aldéhyde correspondant à l'alcool. Les 4 h de chauffage terminées, on filtre pour séparer l'acide tungstique de la liqueur organique.

On sépare par distillation les différents produits obtenus.

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus.

Alcools de départ.	Conditions de la réaction.	Produits obtenus.	Constantes.	Rendements (%).
Alcool benzylique.. ...	4 h à 140°C 15 % de WO_3	Dibenzyléther $C_{14}H_{14}O$	É 286-290° n_D^{19} 1,562 d_{16}^{16} 1,050	30
	18 h à 140°C 25 % de WO_3	Aldéhyde benzoïque C_7H_6O	É 180-190° n_D^{20} 1,542	20
Alcool phényléthylique primaire............	4 h à 150°C 10 % de WO_3	Diphényléthyléther $C_{16}H_{18}O$	$É_{18}$ 183° n_D^{20} 1,551	25
Alcool phényléthylique secondaire..........	3 h à 130°C 10 % de WO_3	Styrolène C_8H_8	É 145-150° n_D^{20} 1,540	30
		di(α-phényléthyl) éther $C_{16}H_{18}O$	$É_{16}$ 177° n_D^{18} 1,583	25
Alcool caprylique (octanol-2).........	3 h à 130° 15 % de WO_3	Octène-2 C_8H_{16}	É 122-126° n_D^{20} 1,4125	15
Diméthyl-2.5 hexanol-2..	30 mn à 80° 20 % de WO_3	(2) Diméthyl-2.5 hexène-2 C_8H_{16}	É 110-115° n_D^{18} 1,414	60
Diméthylbenzylcarbinol.	1 h à 130° 10 % de WO_3	Phényl-3 méthyl-2 propène-2	É 182° n_D^{18} 1,538 d_{18}^{18} 0,8993	60

En conclusion, l'acide tungstique en phase liquide, à une température au-dessus de 110°, déshydrate quantitativement les alcools tertiaires. Les alcools secondaires ne subissent qu'une déshydratation partielle. Les alcools primaires de la série aliphatique restent inchangés.

Il y a là une spécificité intéressante de cet agent déshydratant.

(1) Brevet n° 595.757, 16 décembre 1947.

(2) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, 1942, p. 899.

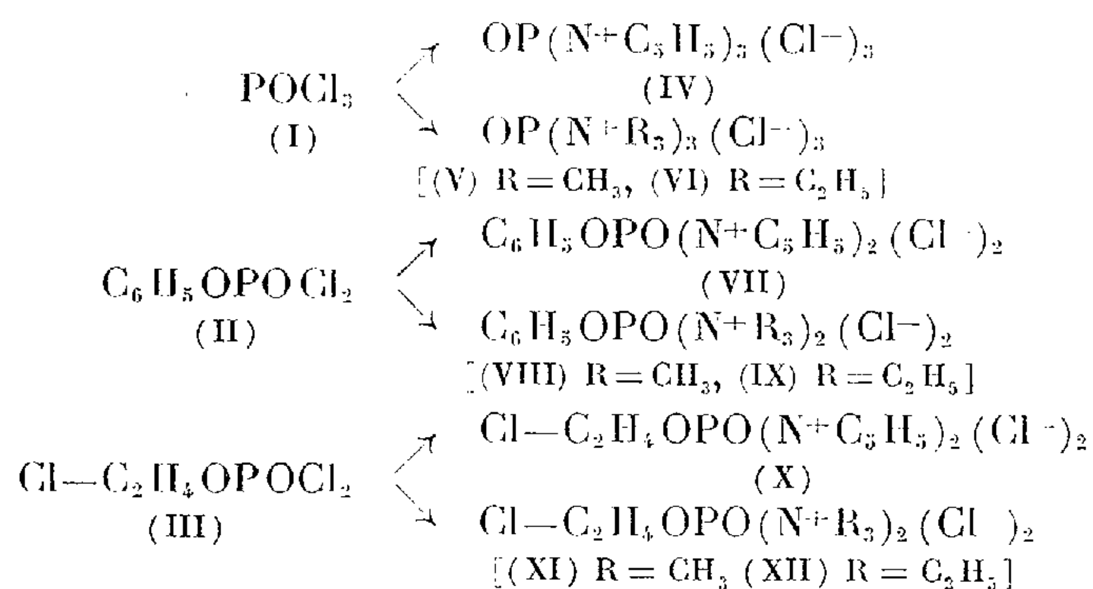
(*Laboratoire de Chimie organique, Institut catholique, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques bases azotées sur des chlorures d'acides phosphoriques.* Note (*) de MM. **Jacques Navech** et **Jean-Pierre Vives**, transmise par M. Max Mousseron.

L'oxychlorure de phosphore, le dichlorure de phénylphosphoryle et le dichlorure de 2-chloroéthylphosphoryle donnent avec les amines tertiaires et la pyridine des sels de phosphorylammonium et ceux-ci se comportent vis-à-vis des alcools comme de nouveaux agents de phosphorylation.

Les amines tertiaires et la pyridine, employées comme catalyseurs dans les réactions d'acylation, donnent avec les chlorures d'acides minéraux et organiques des dérivés d'addition (1), (2), (3), (4). Il paraît vraisemblable que ceux-ci jouent un rôle important dans l'acylation et qu'ils puissent être employés directement comme agents acylants.

Nous avons observé que l'oxychlorure de phosphore (I), le dichlorure de phénylphosphoryle (II) et le dichlorure de 2-chloroéthylphosphoryle (III) donnent avec la triméthylamine, la triéthylamine et la pyridine des dérivés d'addition cristallisés, très hygroscopiques, insolubles dans l'éther ordinaire et le benzène, solubles — avec décomposition — dans l'eau et l'alcool. Ces composés précipitent quand on mélange en proportions stœchiométriques des solutions de chlorure d'acide et de base dans l'éther anhydre.



Trichlorure de phosphoryl-tripyridinium (IV). — Analyse : $C_{15}H_{15}OCl_3PN_3$, calculé %, Cl 27,27; P 7,93; N 10,75; trouvé %, Cl 27,06; P 7,84; N 10,78.

Trichlorure de phosphoryl-tri (*triméthylammonium*) (V). — Analyse : $C_9H_{27}OCl_3PN_3$, calculé %, Cl 32,22; P 9,38; N 12,71; trouvé %, Cl 32,36; P 9,29; N 12,67.

Trichlorure de phosphoryl-tri (triéthylammonium) (VI). — Analyse : $C_{18}H_{45}OCl_3PN_3$, calculé %, Cl 23,33; P 6,79; N 9,20; trouvé %, Cl 23,19; P 6,75; N 9,15.

Dichlorure de phénylphosphoryl-dipyridinium (VII). — Analyse : $C_{16}H_{15}O_2Cl_2PN_2$, calculé %, Cl 19,24; P 8,40; N 7,58; trouvé %, Cl 19,63; P 8,36; N 7,51.

Dichlorure de phénylphosphoryl-di (triméthylammonium) (VIII). — Analyse : $C_{12}H_{23}O_2Cl_2PN_2$, calculé %, Cl 21,58; P 9,42; N 8,51; trouvé %, Cl 21,91; P 9,61; N 8,43.

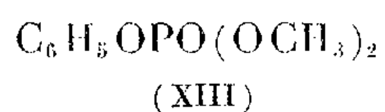
Dichlorure de phénylphosphoryl-di (triéthylammonium) (IX). — Analyse : $C_{18}H_{35}O_2Cl_2PN_2$, calculé %, Cl 17,19; P 7,50; N 6,77; trouvé %, Cl 17,41; P 7,62; N 6,70.

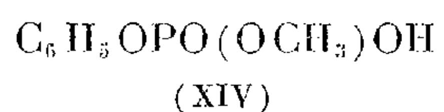
Dichlorure de 2-chloroéthylphosphoryldipyridinium (X). — Analyse : $C_{12}H_{14}O_2Cl_3PN_2$, calculé %, Cl 29,96; P 8,72; N 7,88; trouvé % Cl 29,80; P 8,70; N 7,81.

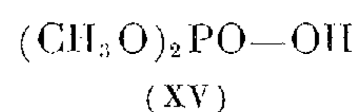
Dichlorure de 2-chloroéthylphosphoryl-di (triméthylammonium) (XI). — Analyse : $C_8H_{22}O_2Cl_3PN_2$, calculé %, Cl 30,58; P 9,82; N 8,87; trouvé %, Cl 30,50; P 9,72; N 8,86.

Dichlorure de 2-chloroéthylphosphoryl-di (triéthylammonium) (XII). — Analyse : $C_{14}H_{34}O_2Cl_3PN_2$, calculé %, Cl 26,66; P 7,75; N 7,01; trouvé %, Cl 26,45; P 7,70; N 6,95.

Alcoolyse des sels de phosphorylammonium. — En faisant agir, par exemple, le dichlorure de phénylphosphoryldipyridinium sur le méthanol, nous pensions obtenir l'ester neutre (XIII). Or, nous n'avons pas obtenu ce composé, mais une huile qui paraît être un mélange et dont l'hydrolyse conduit au phosphate acide de phényle et de méthyle (XIV). A partir du trichlorure de phosphoryltripyridinium, nous avons obtenu le phosphate diméthylique (XV)


$C_6H_5OPO(OCH_3)_2$ (XIII)


$C_6H_5OPO(OCH_3)OH$ (XIV)


$(CH_3O)_2PO—OH$ (XV)

Phosphate de phényle et de méthyle. — On dissout le dichlorure de phénylphosphoryldipyridinium dans un excès de méthanol absolu. Au bout de trois heures environ, on évapore l'alcool, sans chauffer, dans le vide de la trompe à eau, puis de la trompe à mercure. On sépare périodiquement le chlorhydrate de pyridine qui précipite. On obtient une huile légèrement teintée de jaune qu'on dissout dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 %. On abandonne le mélange une heure et l'on extrait une dizaine de fois par l'éther. L'éther est évaporé, le résidu séché sous vide.

Analyse : $C_7H_9O_4P$, calculé %, P 16,48; trouvé %, P 16,16.

Sel de baryum : l'huile dissoute dans un peu d'eau est additionnée d'un excès de carbonate de baryum jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On filtre

et l'on ajoute à la solution de l'acétone. Le précipité est essoré puis séché sous vide.

Analyse : $C_{14}H_{16}O_8P_2Ba$, calculé %, P 12,12; Ba 26,86; trouvé %, P 11,98; Ba 26,66.

Phosphate diméthylique. — Le même mode opératoire conduit du trichlorure de phosphoryl-tri-pyridinium à une huile renfermant 24,83 % de phosphore (calculé pour $C_2H_7O_4P$: 24,60 %), puis à un sel de baryum.

Analyse : $C_4H_{12}O_8P_2Ba$, calculé %, P 16,02; Ba 35,90; trouvé %, P 15,93; Ba 35,74.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) L. W. Jones et H. F. Whalen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1343.

(2) K. Frendenberg et D. Peters, *Ber.*, 52, 1919, p. 1463.

(3) W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 106.

(4) J. Navech, F. Mathis et R. Mathis-Noël, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1913.

(*C. N. R. S., Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur les organométalliques α-acétyléniques solvatés.* Note de Mlle **Monique Andrac**, présentée par M. Charles Dufraisse.

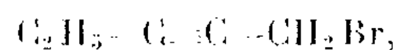
Cette étude a porté sur les dérivés organométalliques des bromures α-acétyléniques et leur condensation à des cétones.

Le magnésien dérivé du bromure de propargyle a une structure uniquement allénique et, par condensation avec les dérivés carbonylés, il fournit des alcools acétyléniques.

Nous avons étudié les organométalliques, magnésiens ou zinciques, dérivés de bromures α-acétyléniques substitués.

Les structures ont été établies par spectrographie infrarouge en ce qui concerne tant les réactifs que les alcools produits par condensation d'une cétone.

Le bromo-1 pentyne-2,



$$C_2H_5-C\equiv C-CH_2Br,$$

et le bromo-1 heptyne-2,

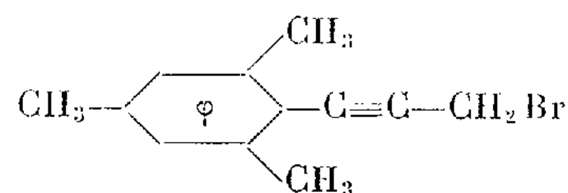


$$C_4H_9-C\equiv C-CH_2Br,$$

donnent des magnésiens en partie acétyléniques et en partie alléniques. Leurs spectres présentent, en effet, les raies 2 150 cm^{-1}, caractéristique de la fonction acétylénique substitué, et 1 865 cm^{-1}, caractéristique de la fonction allénique, compte tenu des abaissements constatés dans les cas plus simples.

Par condensation de l'acétone ou de l'acétaldéhyde nous avons obtenu des mélanges d'alcools α-acétyléniques et alléniques : la raie des alléniques se place à 1 945 cm^{-1}, la raie des acétyléniques substitués n'apparaît pas dans ce cas en infrarouge, mais seulement en spectrographie Raman, et alors elle se situe à 2 220 cm^{-1}.

Nous avons ensuite considéré un bromure très encombré : le bromo-1 mésityl-3 propyne-2,

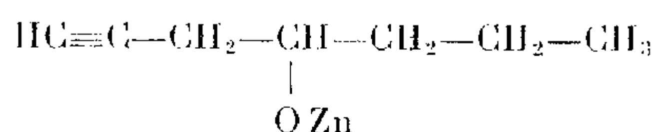


N'ayant pu obtenir son magnésien, nous avons préparé son zincique dans les conditions les plus favorables. Le spectre infrarouge le révèle uniquement acétylénique, avec sa raie caractéristique à 2 180 cm^{-1}. Il n'a pu être condensé à une cétone.

Il semble donc qu'un bromure α-acétylénique puisse engendrer des dérivés métalliques, soit alléniques, soit acétyléniques, soit en partie alléniques et en partie acétyléniques. Lorsque le dérivé métallique est exclusivement allénique, l'alcool engendré par la condensation d'une cétone est exclusivement acétylénique.

Cependant on avait cru voir une exception à cette seconde affirmation : la condensation de l'aldéhyde butyrique sur le bromure de propargyl-zinc fournit un propyl-propargyl-carbinol mélangé d'alcool allénique isomère. Gaudemar [1] avait indiqué qu'il s'agissait non d'une rétention partielle de la structure du dérivé métallique, mais d'un réarrangement prototropique ultérieur provoqué par un chauffage prolongé.

Afin de vérifier ce fait d'une manière plus rigoureuse nous sommes partie d'un échantillon authentique de propylpropargylcarbinol (fréquence 2 120 cm^{-1} à l'exclusion de toute trace de bande allénique en infrarouge). Son zincique



a été chauffé longuement à la température d'ébullition du tétrahydrofuranne. L'alcool extrait par la méthode habituelle présente dans son spectre infrarouge la raie des acétyléniques vrais 2 120 cm^{-1} et la raie des alléniques 1 935 cm^{-1}.

Si, au lieu d'extraire tout de suite à l'éther, nous entraînons à la vapeur d'eau, l'allénique est isomérisé en acétylénique bisubstitué (raie à 2 220 cm^{-1}) mais l'acétylénique vrai n'est pas affecté.

Les autres essais d'isomérisation du propylpropargylcarbinol n'ont pas

abouti : le chauffage, seul, avec de la potasse ou avec du carbonate de potassium n'a donné aucun résultat.

(1) GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 11, 1956, p. 161.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude sur la structure cristalline du bichlorhydrate d'histamine.* Note de M[lle] **BRIGITTE BEAU** et M. **CLAUDE RÉRAT**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bichlorhydrate d'histamine $C_5N_3H_9$, 2 HCl, appartient au groupe de recouvrement $P2_1$. La maille a pour paramètres : $a = 7{,}60 \pm 0{,}02$ Å ; $b = 12{,}70 \pm 0{,}05$ Å ; $c = 4{,}46 \pm 0{,}05$ Å ; $\beta = 91{,}5 \pm 0^\circ{,}5$. Elle contient deux molécules en position générale.

Le bichlorhydrate d'histamine cristallise sous forme d'aiguilles par évaporation lente de sa solution hydroalcoolique. Ces cristaux sont hygroscopiques et ne peuvent être conservés que recouverts de vaseline.

Le diagramme de Weissenberg de la strate équatoriale effectué en orientant l'axe d'allongement c parallèlement à l'axe de rotation a donné les distances réticulaires des plans (100) et (010) à partir des réflexions d'ordre élevé de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1{,}5405$ Å) sur ces plans :

$$d_{100} = 7{,}60 \pm 0{,}02 \text{ Å};$$
$$d_{010} = 12{,}70 \pm 0{,}05 \text{ Å}.$$

L'exploration complète du réseau réciproque au moyen de diagrammes d'équi-inclinaison effectués dans les mêmes conditions a montré que le cristal appartient au système monoclinique; b est l'axe binaire. Des extinctions systématiques ont lieu pour les réflexions $0k0$ lorsque $k = 2n + 1$, ce qui conduit aux groupes de recouvrement $P2_1$ et $P2_1/m$.

La période le long de l'axe d'allongement a été déterminée par la mesure précise, au rétigraphe de De Jong, de l'angle d'équi-inclinaison des strates élevées perpendiculaires à cet axe.

On obtient $c = 4{,}46 \pm 0{,}05$ Å.

Plus difficile a été la détermination de l'angle β par suite de l'absence d'arête visible dans la direction de l'axe binaire. Il a été cependant possible d'obtenir un diagramme de rétigraphe de la strate $h01$ qui a montré que β est voisin de 90° :

$$\beta = 91{,}5 \pm 0^\circ{,}5.$$

On en déduit $a = 7{,}60 \pm 0{,}02$ Å.

La valeur de la densité mesurée ($D_m = 1{,}43 \pm 0{,}02$ g/ml) est en accord satisfaisant avec la valeur théorique ($D_x = 1{,}42 \pm 0{,}02$ g/ml) calculée pour une maille contenant deux molécules.

Les molécules sont donc, soit en position générale dans le groupe $P2_1$, soit en position spéciale dans le groupe $P2_1/m$.

L'interprétation de la projection du diagramme de Patterson sur le plan (001) a permis de déterminer les positions des deux atomes de chlore non équivalents et en même temps de confirmer le groupe $P2_1$.

Le diagramme de Fourier-Bragg correspondant a été ensuite obtenu par approximations successives en commençant par donner aux facteurs de structure les phases des atomes de chlore (projection non centrée).

Les valeurs des coordonnées atomiques actuellement obtenues sont les suivantes :

	x.	y.		x.	y.
Cl_1	0,10	0,00	4(C_3)	0,33	0,32
Cl_2	0,38	0,68	5	0,30	0,43
1(N)	0,93	0,14	6	0,46	0,48
2(C_1)	0,02	0,23	7	0,58	0,41
3(C_2)	0,22	0,24	8	0,49	0,32

Parmi les atomes du cycle pentagonal (n°s 5 à 8), il n'a pas été possible d'identifier les deux atomes d'azote.

Pour des facteurs de structure calculés en donnant à tous les atomes de la molécule d'histamine le facteur de structure atomique du carbone, le facteur résiduel est

$$R = \frac{\sum \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum |F_0|} = 0,26.$$

L'étude de la projection de la densité électronique sur le plan (100) est actuellement en cours. Les calculs de facteurs de structure sont effectués en déterminant séparément leur partie réelle et leur partie imaginaire par des diagrammes de transformées de Fourier réalisés au moyen du photosommateur de von Eller.

CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Caractères radiocristallographiques de l'isomère rouge* $C_{23}H_{17}ON$ *de la phénylimino-1, diphényl-1.5, hydroxy-3, pentène-2, yne-4 et de ses dérivés bromés et iodés.* Note de Mme **Odette Lefebvre-Soubeyran**, présentée par M. Paul Pascal.

En vue d'élucider le problème de formulation moléculaire de l'isomère rouge $C_{23}H_{17}ON$ de la phénylimino-1, diphényl-1.5, hydroxy-3, pentène-2, yne-4, nous avons entrepris simultanément à partir des cristaux fournis par Mlle Chauvelier [1], l'étude cristallographique de l'isomère

rouge et de ses dérivés bromés et iodés qui devaient permettre d'utiliser ultérieurement la méthode de l'atome lourd.

Comme nous allons le voir, ces trois composés ne sont aucunement isomorphes et ont un aspect morphologique très différent.

1. *Isomère rouge* $C_{23}H_{17}ON$. — Les cristaux, tous rouge orangé, appartiennent à l'un ou l'autre des deux types de formes suivants :

— aiguilles assez longues de section sensiblement carrée;

— cristaux pseudo-hexagonaux, à faces bien taillées; légèrement plus allongées sur une direction.

Au microscope polarisant, ils ont tous une extinction droite suivant l'allongement.

On trouve, surtout parmi les aiguilles, d'assez nombreux cristaux maclés avec un angle de macle de 44° 5.

Les clichés de cristal tournant qui ont été obtenus en faisant osciller les cristaux autour de la direction d'allongement sont identiques dans les deux cas. Il ne semble donc pas que nous soyons en présence de deux systèmes cristallins différents.

La maille définie sur un cristal pseudo-hexagonal est monoclinique non centrée, avec son axe binaire b parallèle à la direction d'allongement du cristal.

$$a = 9,04 \pm 0,02 \text{ Å}, \qquad b = 9,23 \pm 0,03 \text{ Å}, \qquad c = 10,23 \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \qquad \beta = 96^\circ \pm 0,5.$$

La densité mesurée par la méthode de flottaison dans une solution plus ou moins diluée de potasse donne : $d = 1,255$, mesure qui implique 2 mol par maille ($n = 1,98$).

Les lois d'extinctions obtenues à partir des clichés de Weissenberg sont :

$h\,k\,l$ présents à tous les ordres;

$0\,k\,0$ présents seulement pour $k = 2n$.

Le cristal appartient donc au groupe $P2_1$ qui comporte deux unités en position générale. Une molécule représente l'unité asymétrique.

2. *Dérivé iodé*. — Ce sont de gros cristaux d'un beau rouge profond en forme de plaquettes allongées et munis d'un grand nombre de facettes. On trouve également des cristaux plus petits dont la section est pseudo-losangique. Ils se clivent tous très facilement suivant un plan presque perpendiculaire à l'allongement, sous l'effet d'un léger échauffement ou d'un simple petit choc.

Le microscope polarisant montre des extinctions obliques par rapport aux différentes arêtes du cristal.

En réalité, nous sommes en présence de prismes monocliniques à base losange parallèle au plan de clivage et dont les arêtes parallèles à la direction d'allongement sont tronquées dès que les cristaux deviennent assez gros.

La petite diagonale du losange de base est parallèle à l'axe binaire b; la grande diagonale et la direction d'allongement le sont respectivement aux deux autres axes cristallographiques

$$a = 16,175 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 10,97 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 22,08 \pm 0.03 \text{ Å},$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta = 99.$$

La densité mesurée sera $d = 1,528$, qui correspond à 8 mol dans la maille élémentaire.

On trouve comme loi d'extinctions :

$h\,k\,l$ présents seulement pour $k + 1 = 2n$;

$h\,0\,l$ présents seulement pour $h = 2n$.

Ce dérivé appartient au groupe A 2 a (holoédrie monoclinique) comportant effectivement 8 unités en position générale par maille élémentaire.

3. *Dérivé bromé.* — Il se présente sous forme de longues et fines aiguilles jaunes qui font jusqu'à 1 à 2 cm de long pour 0,1 cm d'épaisseur. Leur section triangulaire n'est pas tout à fait perpendiculaire à la direction d'allongement. Quelques cristaux sont maclés, avec un angle de macle de 4° 4.

Le microscope polarisant indique une extinction presque droite suivant l'allongement à 1 ou 2 degrés près.

Tous ces cristaux ont une symétrie ternaire visible sur les clichés de Weissenberg (la direction d'allongement étant parallèle à l'axe ternaire), mais avec un réseau cristallin rhomboédrique et non hexagonal.

La maille est un rhomboèdre très aplati avec, pour constantes linéaires et angulaires :

$$a = 20,86 \pm 0,04 \text{ Å}, \quad \alpha = 118^\circ 40'.$$

L'axe ternaire a une périodicité trois fois plus courte :

$$c = 7,66 \text{ Å} \pm 0,01.$$

Pour obtenir la loi d'extinction, nous avons choisi comme maille le solide formé par une face p du rhomboèdre et l'axe ternaire.

Dans ces conditions, on trouve :

$h\,k\,i\,l$ présents à tous les ordres;

$h\,h\,\overline{2h}\,l$ présents seulement pour $l = 2n$;

$0\,0\,0\,l$ présents seulement pour $l = 2n$.

La densité mesurée ayant pour valeur $d = 1,43$, ce qui entraîne 6 mol dans la maille, nous sommes en présence du groupe R 3 c (hémiédrie rhomboédrique) avec 6 unités en position générale. Ici encore, une molécule représente l'unité asymétrique.

(1) *Ann. Chimie*, 3, 1948, p. 395; *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 734.

(*Laboratoire de Chimie cristallographique*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *L'Helvétien saumâtre de Pertuis et La Tour-d'Aigues (Vaucluse).* Note (*) de Mlle **Denise Mongin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les sables jaunes helvétiens, presque azoïques, qui bordent les anticlinaux secondaires, dans la région de Pertuis et les Bouches-du-Rhône, représentent un littoral de plages sablonneuses, coupées d'étangs saumâtres et peuplées de mollusques euryhalins. Un exhaussement du sol a donc eu lieu après le dépôt du Burdigalien néritique à grands Pectinidés.

La ville de Pertuis, bâtie sur une terrasse quaternaire de 20 m, présente, au Nord et à l'Ouest de l'agglomération, quatre affleurements sableux diversement interprétés par les géologues : notés burdigaliens sur la feuille d'Aix (2e édition), ils sont quaternaires sur la feuille de Forcalquier (2e édition). Ces petites falaises de sables gréseux, plus ou moins consolidés, peu fossilifères, sont visibles en quatre points différents, où des fossiles ont pu être recueillis :

1° Au Moulin, au-dessus du canal de Cadenet, un surplomb de 4 à 5 m montre une mollasse sableuse, micacée, jaunâtre, avec traces ferrugineuses, et contenant avec des débris végétaux, des moules de Mollusques : *Tellina planata*, *Lucina ornata*, *Cyrena*, *Solen*, *Cardium*, *Helix*, et un Foraminifère sous sa forme naine : *Rotalia becarii* (1).

2° A la butte 215,9, la base de l'affleurement est un calcaire lacustre contenant *Planorbis præcorneus*, déjà signalé dans le Vindobonien du Vaucluse, de la Drôme et de l'Isère. Il est surmonté par 15 m de sables jaunes micacés, présentant deux intercalations de mollasse où quelques mollusques ont été trouvés : *Lucina ornata*, *Rotalia becarii* et quelques Ostracodes, avec des moules de bivalves.

3° Dans le quartier Nord de Pertuis, à 200 m au Sud-Ouest du point 206,3, une falaise de 12 m de haut donne la coupe suivante (de bas en haut) :

— sables à débris de test blanc, puis conglomérat peu épais (1 m);
— sables blancs à *Anomia ephippium* et petites huîtres naines (7 m);
— argile rouge (0,50 m);
— couche grumeleuse rougeâtre et sables jaunes (1 m);
— mollasse dure au sommet de la falaise (3 m).

Les Foraminifères sont : *Rotalia becarii* et *Elphidium* cf. *macellum*, très encroûtés, à peine identifiables.

4° Enfin, à la Chapelle Saint-Sépulchre, à 1 km à l'Est de la ville, sur le calcaire lacustre oligocène, la butte de 15 m de haut contient, à la base, des sables jaune vif avec *Cristellaria* cf. *calcar*, *Dentalina* sp., *Rotalia becarii*, tous très mal conservés, par suite de dissolutions ultérieures

(P. Marie). Au sommet, la chapelle est bâtie sur une mollasse dure, jaune, avec de petits *Cardium* indéterminables, déjà signalés, comme caractéristiques de l'Helvétien en Provence par Fischer, Tournouer, Fontannes, Collot.

Au Nord de la route de La Bastidonne, le Burdigalien est surmonté par l'Helvétien classique sableux très fin (safre), sans fossiles, sauf plusieurs intercalations de calcaires lacustres à *Helix* et *Planorbis*, déjà étudiés par les auteurs, dont A. F. de Lapparent [2]. A la Chaume, une ancienne carrière m'a fourni *Planorbis præcorneus* et *Planorbis solidus*.

A la Bastidonne, la coupe Nord-Sud au niveau de la Chapelle Saint-Julien (plan directeur 1/20 000e, Pertuis 3) est intéressante et montre, de bas en haut :

— conglomérats fluviatiles terminant le Burdigalien marin [3];
— 30 à 40 m de sables jaunes alternant avec des grès blancs sans fossiles;
— au niveau 400 environ, banc lacustre à *Planorbis* et *Helix*, surmonté par les mêmes sables jusqu'à la cote 440;
— falaise de 10 m de haut, portant la chapelle, constituée par un grès dur, blanc, à polypiers. Ce niveau récifal n'a jamais été signalé. Il contient, avec les coraux et les débris de coquilles, de nombreux petits galets blanc quartzeux et calcaires (non glauconieux) et des mollusques : *Patella delphinensis*, var. *rhodanica*, *Conus* sp., des *Anomia*, des *Helix*, de petites huîtres, mais pas de foraminifères. La présence de gastéropodes (*Conus*) rappelle le faciès des Aires de Rognes [4].

A Saucanis, les sables jaunes situés sous le niveau à polypiers renferment quelques Foraminifères très mal conservés, détruits par dissolution : *Rotalia* sp. et *Elphidium* sp. Au point 411,6, un bel exemple de stratification entrecroisée montre les sables recouverts par la terminaison en biseau du niveau de la Chapelle Saint-Julien, sous forme de mollasse dure à conglomérats et huîtres.

Aux ruines des Jérômes, l'Helvétien débute par un cordon de galets calcaires locaux, non glauconieux, liés par un ciment calcaire blanc, et sans doute fluviatiles.

Au Beau-Château, un autre banc de calcaire lacustre contient *Helix michelini*, *Planorbis solidus* et *Lymnea* cf. *pachygaster*.

A la Tour-d'Aigues, l'Helvétien couvre tout le centre du synclinal avec les mêmes sables jaunes azoïques dont il est difficile de connaître l'épaisseur. Des intercalations de fossiles existent dans cette masse. A Fayance, au Nord du village, le chemin (cote 286,4) montre la coupe suivante (de bas en haut) :

— sables jaunes micacés azoïques;
— conglomérats à galets de grès miocènes et de roches alpines (dont quelques-uns quartzeux), contenant *Ostrea digitalina*, *Cardium* cf. *paucicostatum*, de rares *Chlamys*, des *Cyrena*, *Mactra*, *Solen*, *Tapes*, *Turritella* et des débris végétaux (0,80 m d'épaisseur);
— grès en plaquettes;
— sables jaune d'or;

— conglomérats à huîtres, *Pirula cingulata, Mytilus fuscus* var. *taurogracilis, Panopea, Solen, Dosinia* (0,50 m d'épaisseur);
— sables jaunes (safre).

Les deux bancs de conglomérats contiennent donc, comme les sables de Pertuis, avec des débris végétaux, des mollusques euryhalins, vivant dans les eaux saumâtres : *Cardium, Mytilus, Cyrena*, etc.

Dans la falaise qui domine l'Eze et sur laquelle est bâtie la Tour-d'Aigues, les 20 m de sables jaunes contiennent à mi-hauteur un niveau riche à *Amphiope* (*A.* cf. *elliptica*, déterminé par J. Roman).

Enfin, à Sestières, à 600 m au Sud, la route montre dans les sables un niveau de conglomérats à blocs miocènes perforés par les Pholades et contenant des mollusques marins : *Chlamys nimia, Chlamys multistriata*, Scutelles, Anomies, Balanes et Huîtres.

Conclusions. — Pendant le Burdigalien, la région de Pertuis reçoit encore la dernière vague de la transgression burdigalienne qui, avec ses galets glauconieux et ses grands Pectinidés, s'arrête au pied de l'anticlinal de Mirabeau ([3]).

Mais, ensuite, un exhaussement du sol provençal ne permet pas à la mer helvétienne de recouvrir complètement le territoire. Entre Pertuis et la Tour-d'Aigues, s'établit un paysage de plages sablonneuses, basses, entrecoupées d'étangs saumâtres littoraux. Ces formations lagunaires, sablo-vaseuses, étaient peuplées de quelques mollusques euryhalins, adaptés au milieu spécial des étangs, ainsi que quelques Foraminifères nains des mêmes milieux : *Rotalia, Elphidium* (P. Marie). Ces eaux étaient parfois « rafraîchies » par des courants marins, pénétrant par les chenaux et amenant avec eux des *Chlamys*, des Oursins, etc. Une communication plus large a même apporté à La Bastidonne des larves de polypiers qui s'établirent temporairement et localement avec leur cortège de mollusques de récifs : *Conus, Patella, Cyprea, Lima*, etc. Ces épisodes marins francs sont rares dans la masse du safre provençal et les niveaux lacustres ou continentaux de Mirabeau indiquent aussi les reculs fréquents d'un rivage mal défini.

Étant donné l'identité de faciès et faune reconnus dans l'Helvétien du Nord des Bouches-du-Rhône, il semble que le même régime laguno-littoral ait régné en bordure des anticlinaux émergés de Provence, aussi bien dans les Alpilles, les Costes et la Trévaresse-Aix, qu'à Mirabeau ([5]). Seules, les dépressions d'Istres-la Crau ([6]) (faciès Schlier) et celle de Cucuron-Cadenet ([7]) semblent plus marines, avec des Pectinidés et des Oursins.

Au caractère azoïque des sables helvétiens qui a toujours frappé les géologues provençaux, nous proposons donc ici pour la première fois une explication basée sur un mouvement d'exhaussement du sol entre le Burdigalien et l'Helvétien de Provence.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) Les déterminations de Foraminifères ont été effectuées par M. P. Marie.

(2) A. F. DE LAPPARENT, *Bull. Carte Géol. Fr.*, 40, n° 198, 1938.

(3) D. MONGIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1632.

(4) COLLOT, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 12, 1912, p. 48-104.

(5) La stratigraphie de l'Helvétien de Mirabeau paraîtra avec la description des mollusques recueillis par l'auteur.

(6) C. COMBALUZIER, *Bull. Carte Géol. Fr.*, 35, n° 182, 1932.

(7) DEYDIER, *Mém. Acad. Vaucluse*, 2e série, 2, 1902.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum.*)

GÉOLOGIE. — *Phénomènes de chloritisation et d'albitisation dans la série cristallophyllienne du mont Pilat (Massif Central).* Note de M. **MAURICE CHENEVOY**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude pétrographique des micaschistes du massif du Pilat montre qu'il s'agit d'un bâti ancien ayant subi, après une phase d'intense déformation, une rétromorphose et une albitisation notables, fruits d'un métamorphisme récent. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ce qu'on sait de l'histoire des monts du Lyonnais, au Nord.

La partie haute de la série cristallophyllienne du mont Pilat affleure au versant nord de ce massif, où elle forme le substratum du bassin houiller de Saint-Étienne. Sa nature micaschisteuse a été précisée par P. Termier (1) qui distinguait deux niveaux : l'un, supérieur, franchement chloriteux, l'autre, inférieur, à mica noir subordonné. Plus récemment, A. Demay (2) abandonna cette subdivision pour des raisons d'interprétation tectonique.

L'examen pétrographique détaillé de ces formations métamorphiques conduit à leur assigner une histoire complexe : leur caractère chloriteux apparaît en effet acquis secondairement, par destruction de la biotite qu'elles contenaient initialement, en même temps qu'une albitisation intense se développe à différents niveaux.

Les strates micaschisteuses se prêtent aisément à l'observation sur 20 km en direction de Saint-Étienne à Rive-de-Gier, grâce aux coupes profondes qu'y entaillent, suivant le pendage, diverses rivières. Elles apparaissent là d'une grande régularité bien que plissotées dans le détail, subhorizontales ou faiblement inclinées vers le Nord-Ouest.

Elles sont, à l'échelle de l'affleurement, d'aspect très uniforme. Des *micaschistes* forment la majeure partie des assises : micaschistes fins, à trame de muscovite et chlorite membraneuses, mais où le quartz, particulièrement abondant, constitue d'innombrables glandules ou petits lits ; la multiplicité de ces filets quartzeux d'exsudation est l'un des traits les plus remarquables de ces roches. Elles montrent, en outre, dans toute leur masse des traces indubitables de cataclase et d'étirement, avec plans de glissement striés et plissotements. Localement, un examen attentif permet de déceler la

présence de petites lamelles de biotite déformées, et l'on peut même parfois reconnaître des bancs de micaschistes à biotite et muscovite d'aspect normal.

Dans cet ensemble schisteux s'individualisent, souvent massivement, des *gneiss albitiques*. Leurs lits ou bandes, allongés dans le sens général de la schistosité, traduisent le développement, dans la trame micaschisteuse, de petits cristaux subcirculaires d'albite de 1 à 2 mm, d'autres spongieux et rosés atteignant 5 mm. Ce développement est d'ailleurs fort irrégulier d'un point à un autre. L'aspect intact de ces cristallisations, accusé par la perfection des facettes de clivage, forme curieusement contraste avec celui, tourmenté, de certains micaschistes qui les contiennent.

Au microscope, les micaschistes à filets quartzeux montrent généralement une forte cataclase, qui va de pair avec une transformation minéralogique poussée des divers constituants.

Le quartz se dispose en lits déformés ou en lentilles cloisonnées de bandes phylliteuses où la muscovite domine largement; de la biotite s'y mêle étroitement, parfois entièrement chloritisée, parfois simplement décolorée, avec exsudat de produits opaques ferrotitanés dans les clivages; également des paillettes de séricite. Des lamelles de chlorite sont localement présentes dans le fond. Le grenat est assez fréquent, partiellement chloritisé le long des plans de clivage. Quelques résidus de staurotide sont à noter, au sein d'amas sériciteux souillés de produits opaques.

Dans les gneiss albitiques, on reconnaît tous les éléments des micaschistes précédents, plus l'albite et très souvent de la biotite de deuxième génération.

Le fond de la roche est un micaschiste chloriteux, à résidus. L'albite An O y apparaît sous deux aspects :

— en phénoblastes elliptiques limpides, dépourvus de la moindre trace de cataclase; cette absence de déformation est particulièrement nette dans les cristaux mâclés Carlsbad, qui ne sont pas rares, ou albite, fait exceptionnel. Les phénoblastes se découpent à l'emporte-pièce dans les lits phylliteux où ils s'installent de préférence. Ils tiennent en inclusion des lames de biotite chloritisée, ou des aiguilles de rutile parfois d'une extrême abondance, disposées en faisceaux souvent parallèles d'un cristal à l'autre, et franchement discordants sur la schistosité de la roche; aussi des lits de minéraux opaques (graphite, ilménite) affectés de microplissements qu'on suit sans hiatus dans la trame micaschisteuse;

— en « taches d'huile », également non déformées et fraîches, mais criblées d'inclusions au point que la matière albitique ne forme parfois guère plus du quart de la surface du phénoblaste : inclusions de tous les éléments de la roche, mais aussi gouttelettes de quartz en ponctuations innombrables.

Cette albite s'accompagne fréquemment de biotite de néoformation et de tourmaline. La biotite de seconde génération se distingue aisément des grandes fibres primaires partiellement ou complètement chloritisées; elle est en grandes taches à bords flous, ou en paillettes à pléochroïsme fort et contrasté.

Ces faits permettent de conclure que les micaschistes du mont Pilat ont subi une forte rétromorphose, conséquence de leur passage de leur zone originelle de la biotite, dans la zone de la chlorite. A ce métamor-

phisme rétrograde a succédé une phase d'albitisation, accompagnée ou non d'un développement de biotite secondaire et de tourmaline.

Chloritisation et albitisation — qu'il s'agisse pour ce dernier phénomène d'un simple remaniement de matière albitique primaire ou d'un apport sodique de nature hydrothermale — ne sont pas des phénomènes inconnus, non plus que leur liaison intime : de beaux exemples en ont été décrits dans les Alpes (³), en Bretagne méridionale (⁴), en Limousin septentrional (⁵). Dans tous les cas, ils traduisent un polymétamorphisme des séries cristallophylliennes. Les terrains cristallins du massif du Pilat n'échappent pas, semble-t-il, à cette règle : on a sans doute là un ancien bâti, fruit d'un métamorphisme général primordial développé aux dépens d'une série sédimentaire, bâti déformé, puis soumis à un nouveau métamorphisme qui s'exprime par une puissante rétromorphose de ses parties hautes, suivie d'une recristallisation poussée d'albite et parfois de biotite.

Cette histoire métamorphique complexe du massif du Pilat s'accorde parfaitement avec ce qu'on sait maintenant du déroulement des événements plus au Nord, dans les monts du Lyonnais (⁶). On y a là deux séries métamorphiques discordantes : l'une ancienne, allant de gneiss profonds à des micaschistes normaux, l'autre hercynienne et de degré métamorphique plus faible. Mais alors que dans la région septentrionale des monts du Lyonnais, certains termes de la première série apparaissent en discordance sous la seconde, et rétromorphosés dans la zone à chlorite, il n'en est plus ainsi dans la région méridionale : les micaschistes à biotite de la Tour-en-Jarez, au Nord de Saint-Étienne, ne sont ni chloritisés, ni albitisés; en fait, leur aspect est celui que devaient avoir, avant la rétromorphose, les micaschistes du Pilat. On peut ainsi penser que, par son jeu vertical, le grand accident qui limite au Sud les monts du Lyonais du massif du Pilat nous rend accessible, dans ce dernier, la zone de rétromorphose enlevée ailleurs par l'érosion.

(¹) *Bull. Serv. Carte géol. France*, n° 1, 1889.
(²) *Mém. expl. Carte géol. France*, 1931.
(³) R. MICHEL, *Sc. Terre*, 1, n°ç 3-4, Nancy, 1953.
(⁴) J. COGNÉ, *Thèse Sc.*, Strasbourg, 1957.
(⁵) M. CHENEVOY, *Thèse Sc.*, Paris, 1957 et *Mém. expl. Carte géol. France*, 1959.
(⁶) J. PETERLONGO, *Thèse Sc.*, Clermont-Ferrand, 1958.

(Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences, Lyon.)

GÉOLOGIE. — *Sur les calcaires à* Archæocyatha *du Cambrien sarde.* Note de Mme **FRANÇOISE DEBRENNE**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours d'une tournée pour la récolte des faunes des calcaires cambriens de l'Iglesiente (Sardaigne sud-occidentale) j'ai fait quelques observations

sur la position des calcaires à *Archæocyatha* inclus dans la série gréseuse. C'est à Gonnesa (Sud d'Iglesias), où Novarèse [1] avait établi une coupe générale du Paléozoïque, et à proximité des gisements signalés par M. Schwarzbach [2] et S. Vardabasso [3], que j'ai pu situer stratigraphiquement les principaux horizons calcaires reconnaissables dans l'ensemble des grès de la région.

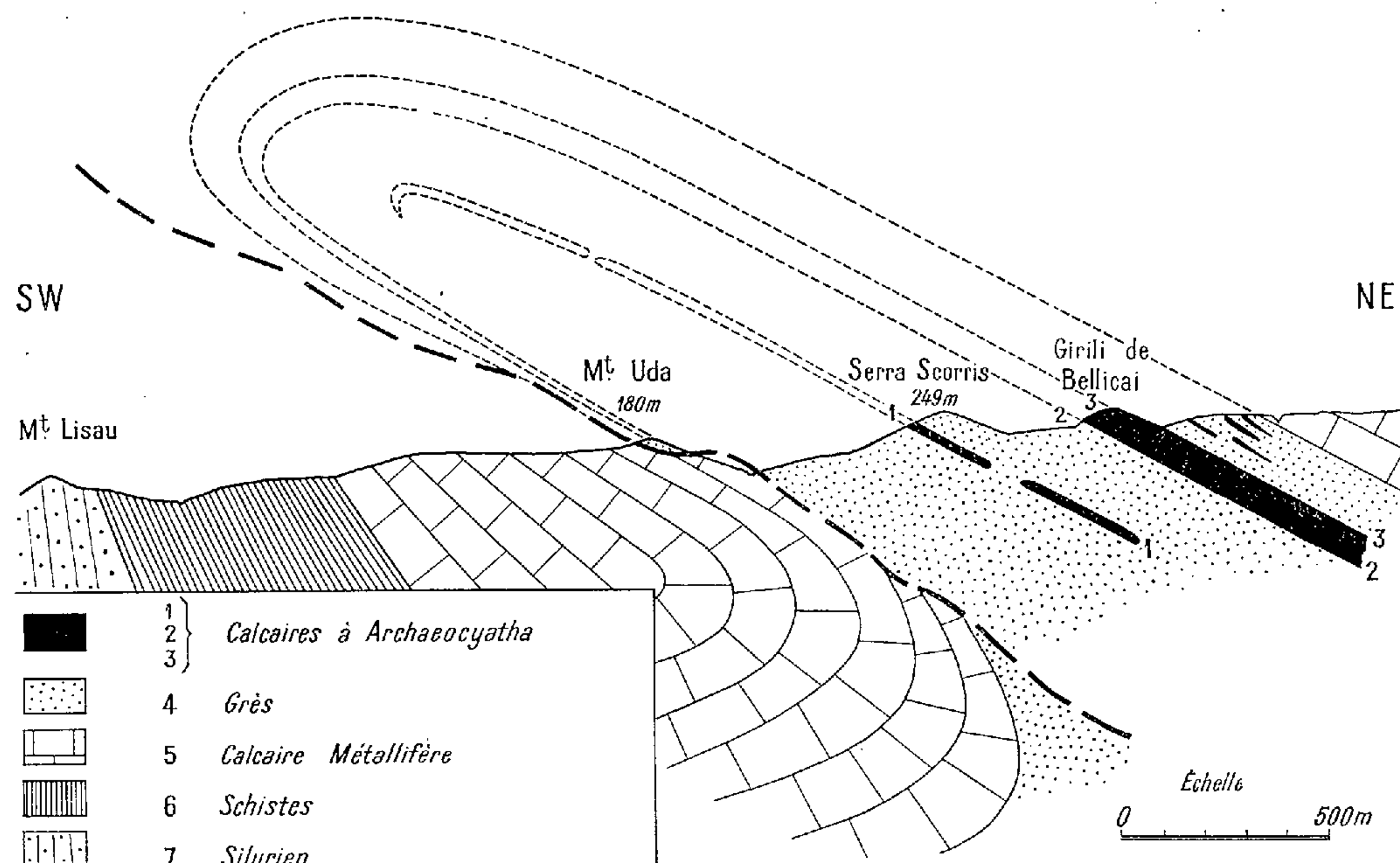
Je n'entrerai pas dans le détail de la querelle qui a opposé entre 1922 et 1940 les partisans de deux théories sur la chronologie des formations cambriennes. La première thèse, soutenue surtout par V. Novarèse [1], situe les schistes à la base, surmontés par le « calcaire métallifère » puis par les grès. La thèse inverse a été défendue notamment par Le Havre [4] et M. Schwarzbach [2]. Les études détaillées de ce dernier sur la direction de la stratification entrecroisée des grès et l'examen, même sommaire et incomplet, des quelques Trilobites découverts dans les grès et les schistes, ont permis de valider la seconde interprétation. La présence de Calcaire à *Archæocyatha* interstratifié dans les grès est un argument de plus en faveur de cette hypothèse, non pas, comme le pense M. Schwarzbach [2], parce que l'orientation des calices peut indiquer la base des couches (les fossiles sont généralement disposés dans le plan des strates, les apex orientés dans toutes les directions), mais parce que la position stratigraphique des genres représentés se situe au Cambrien inférieur.

Ces bancs calcaires interstratifiés dans la série détritique n'ont pas une position indifférente comme le pensait V. Novarese [1] et, s'il n'est pas possible ici d'en donner une répartition précise, on peut cependant distinguer trois niveaux dans ces calcaires, qui se succèdent ainsi de bas en haut :

a. Des calcaires marmoréens blancs, rougeâtres ou verdâtres (1, *fig.*) saccharoïdes. Les *Archæocyatha* y sont nombreux, remarquablement conservés, et atteignent de grandes tailles (jusqu'à 30 cm de diamètre). Ces calcaires, en majorité clairs, se rencontrent sporadiquement en des points éloignés les uns des autres. Ils forment, soit des lentilles isolées (San Pietro, Monte Sebera, Monte Scrocca, Fonte Colombo, Serra Scoris) entourées de roches schisteuses vertes et rouges en enveloppes presque complètes, soit des bancs compacts, constituant alors des falaises d'une trentaine de mètres de hauteur, qu'on peut suivre presque continuellement sur plusieurs kilomètres (partie Sud-Ouest de la Serra di Cuccuru Contu). Les roches schisteuses forment parfois de grandes enclaves à l'intérieur des bancs.

b. Un niveau de calcaires à *Archæocyatha* (2, *fig.*), gris, plus ou moins gréseux et ferrugineux, dont la distribution est beaucoup plus vaste. Cette répartition suggère un horizon constant disloqué par les orogénèses postérieures. On peut y rattacher la majorité des bancs cartographiés par

Novarèse [1], même lorsqu'il n'y a pas signalé de fossiles; la plupart des bancs en contiennent plus ou moins. A Gonnesa il a été possible de distinguer dans les calcaires, sur le terrain, plusieurs niveaux fossilifères d'*Archæocyatha* et d'Algues, avec intercalations de calcaires gris compacts d'une dizaine de mètres d'épaisseur.



c. Un calcaire gris compact (3, *fig.*) de faciès identique à celui des intercalations précédentes, surmonte immédiatement le calcaire à *Archæocyatha* et dessine des falaises hautes d'une quarantaine de mètres. Elles constituent un repère facile à suivre dans le paysage. Les fossiles y sont rarissimes (quelques *Protopharetra*). Ces calcaires compacts peuvent, dans certaines régions, représenter seuls le « Calcaire à *Archæocyatha* », les termes inférieurs manquant.

Les niveaux 2 et 3 sont les premiers bancs d'une série d'alternances, carbonatées-détritiques, dont les termes carbonatés (de faciès rappelant le calcaire 3) prennent une importance croissante au contact du complexe désigné sous le nom de « Calcaire métallifère ».

En conclusion, on peut noter la présence de deux horizons à *Archæocyatha*, le plus ancien, marmorisé, lenticulaire, à grands fossiles (en majorité des *Coscinocyathidæ*), le plus récent, très généralement représenté, subdivisé en niveaux distincts. Une étude ultérieure précisera si ces divisions reconnues sur le terrain ont une valeur de zones paléontologiques.

En ce qui concerne la disposition tectonique des différents termes de

la série, mes propres observations s'écartent de celles de Novarese [1] (*fig.*). Entre le Monte Lisau et le Girili de Bellicai, on voit se dessiner un anticlinal couché au Sud-Ouest, avec un étirement du flanc inverse tel que les calcaires 2 arrivent à reposer sur le calcaire métallifère 5 par l'intermédiaire d'un très mince coussinet de grès. Le niveau calcaire 1, lenticulaire, comme il a été dit plus haut, ne s'observe pas dans le flan méridional du pli. Quant aux alternances gréso-calcaires qui, ailleurs, peuvent atteindre une grande importance, elles sont assez faiblement représentées au Nord-Est de la coupe.

(1) V. Novarese, *Boll. R. Ufficio Geol., Italia*, 49, n° 10, 1922, p. 1-106, 9 fig., 3 pl.
(2) M. Schwarzbach, *Zentralbl. Min. G. Pal.*, Abt. B, Np. 2, 1939, p. 49-59, 6 fig.. Stuttgart.
(3) S. Vardabasso, Communication orale, 1958.
(4) Le Havre, *Resoconti Assoc. Min. Sarda*, 37, n°s 2-3, 1932, p. 17-24. Iglesias.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur une couche d'altération climatique miocène de la région du Coiron (Ardèche)*. Note de M. **Pierre Grangeon**, présentée par M. Gaston Delépine.

Les tufs et les basaltes du Coiron reposent, en divers points, sur le substratum jurassique ou crétacé par l'intermédiaire d'une couche de couleur rouge-brique, ou rouge-sang, dont l'épaisseur varie de 20 cm à 1 m environ.

A première vue, on se rend compte que celle-ci provient d'une altération de la roche sous-jacente, car cette dernière, dans la plupart des cas, d'abord tachetée de rouge, passe insensiblement à la formation que nous décrivons. Cette altération affecte toutes les roches de la contrée : basaltes, tufs volcaniques, marnes valanginiennes, calcaires jurassiques; les marnes et les calcaires donnent un produit plastique, d'aspect argileux, tandis que les formations volcaniques s'altèrent en un matériau plus compact.

Cette couche rouge se rencontre en dessous et au-dessus des dépôts volcano-lacustres qui, au Ranc, près Rochessauve et au Combier, près Alissas, ont livré une flore et une faune du Miocène supérieur. Par contre, nous ne l'avons pas observée en dessous des basaltes qui, au Sud du Coiron reposent sur des alluvions à faune pliocène. Cette altération, due au climat du Miocène supérieur, devient un point de repère très précieux pour dater les formations volcaniques qui n'ont pas de relations avec les dépôts fossilifères.

Le tableau suivant donne les résultats de l'analyse de quelques roches mères et de la couche rouge qui les surmonte.

L'examen de l'ensemble de ces analyses montre que, par rapport à la roche mère, la couche rouge s'est enrichie : en alumine, en sesquioxyde de fer et, le plus souvent, en oxyde de titane; par contre, elle s'est appauvrie : en soude, potasse, chaux et oxyde ferreux. Elle s'est également appauvrie en silice, comme le montre l'analyse des échantillons 4, 8 et 10. Les échantillons 2 et 6 se sont, au contraire, enrichis en cet élément. L'accroissement du taux apparent de la silice dans ces derniers cas est dû :

— au fait que la roche mère — tufs volcaniques de Rochessauve ou calcaire de Cheylus — n'ont pas une teneur constante en quartz libre; cette teneur varie au sein de ces roches suivant le niveau où a été prélevé l'échantillon analysé : roche mère et produit d'altération ne sont pas, dans ce cas, entièrement comparables.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
SiO_2.........	13,6	48	42,65	37,35	35,45	38,65	43,7	40	44,4	39,95
Al_2O_3........	5,15	21,05	11,75	22,10	14,55	17,95	14,65	16,35	13,05	15,80
Fe_2O_3.......	2,35	8,2	1,45	16,4	9,45	11,95	4,60	14,50	12	15,20
FeO.........	0,35	0,15	0,50	n. d.	3,60	0	7,50	0,05	2,8	2,1
MgO........	1,35	2,05	0,95	0,90	3,65	1,75	9,25	4,30	5,55	1,90
CaO.........	40,5	1,15	19,9	1,10	4,9	1,45	10,35	2,95	9,85	6,25
Na_2O........	0,20	0,10	0,15	0,05	0,1	0,15	4,5	0,20	4,05	0,65
K_2O........	0,55	1,2	1,05	0,35	0,35	0,05	1,1	0,3	0,50	0,65
TiO_2........	0,20	0,80	0,50	3	1,95	1,95	2,60	2,30	2,70	3,40
P_2O_5........	0,5	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.	0,60	0,35	0,80	0,5
MnO........	Tr.	0,05	0,05	n. d.	0,05	0,1	0,05	0,15	0,05	0,05
CO_2.........	27,6	–	} 19,2	9,85 {	–	–	–	–	–	–
H_2O^+........	6,05	7,7	}	{	10,15	20,05	0,7	6,30	3,00	9,55
H_2O^-........	2,60	10,2	2,20	8,85	16,4	6,55	0,35	12,7	1,45	4,35
TOTAL....	100,55	100,65	100,35	99,95	100,6	100,5	99,95	100,45	100,2	100,35
pH......	–	7,45	–	7,9	–	7,3	–	8	–	7,9

1. Calcaire marneux de Cheylus;
2. Argile d'altération entre ce calcaire et le basalte;
3. Marnes valanginiennes, Château de Rochessauve;
4. Argile d'altération entre ces marnes et les tufs miocènes;
5. Tufs au Sud du Château de Rochessauve;
6. Argile d'altération entre ces tufs et le basalte;
7. Basalte, rive gauche de l'Auzon, Nord-Est de Darbres;
8. Argile d'altération sur ce même basalte;
9. Basalte au Nord-Est de Laval, près Rochessauve;
10. Argile d'altération entre ce basalte et les tufs.

[Analyses effectuées au Laboratoire de Géologie de Clermont-Ferrand, par M[lles] J. Orliac : (1), (3), (7), (8), (9), (10); S. Pignide : (2), (5), (6); Y. Chaleil : (4).]

L'examen aux rayons X, effectué au Laboratoire de Géologie de Clermont-Ferrand par M[lle] A. Bouchard, a montré que ces « *terres rouges* » sont essentiellement constituées, en plus de l'hydroxyde de fer, par des argiles appartenant au groupe de l'illite et de la montmorillonite.

La diminution de la silice et la disparition d'une forte proportion des

bases alcalines et alcalino-terreuses nous montrent que nous avons affaire, sinon à des profils entiers, du moins à la zone immédiatement en contact avec la roche mère, de sols fossiles dont les horizons supérieurs ont pu disparaître par érosion avant l'arrivée des nappes basaltiques du Coiron.

Rappelons que H. Erhart [1] a étudié un sol fossile, au profil pédologique complet, formé aux dépens du basalte miocène de la carrière de Coissy, près Aurillac. Les deux constituants principaux de ce sol sont l'hydroxyde de fer et la kaolinite. Notons que le pH de ce sol fossile, d'abord alcalin (7,18), près de la roche mère, devient faiblement acide par la suite (6,66).

La constitution de ces sols fossiles rouges indique que ces derniers se sont formés sous un climat relativement humide toute l'année et dont l'isotherme annuel devait osciller entre 15 et 20°C.

Ces conclusions confirment les déductions relatives au climat de l'Ardèche miocène, que la composition de la flore fossile permet de tirer.

(1) H. Erhart, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 537.

GÉOLOGIE. — *Précisions stratigraphiques sur le Crétacé inférieur de la région de Jabron (Var). Age et importance des lacunes existant dans cette série.* Note (*) de M. **Pierre Cotillon**, transmise par M. Léon Moret.

Cette Note comporte la description d'une coupe levée au Nord de Jabron. La succession stratigraphique observée servira de base à une étude d'ensemble du Crétacé inférieur des Chaînes subalpines méridionales depuis le méridien de Moustiers-Sainte-Marie à l'Ouest jusqu'à la frontière italienne à l'Est.

A 3 km au Nord de Jabron, un bombement anticlinal traversé par la route menant au Bourget, fait affleurer largement les « Calcaires blancs de Provence » notés J 8-6 par le 80 000e. La coupe a été relevée sur le flanc Nord de cet anticlinal, à 500 m environ au Sud-Est de la ferme de Latreille (point 919,9 de la Feuille au 1/20 000e : Castellane n° 5).

Les différents étages ont été reconnus et délimités grâce aux faunes d'Ammonites recueillies; une étude des Foraminifères rencontrés à certains niveaux a été également faite et servira ultérieurement à constituer une échelle chronologique locale lorsque les Ammonites feront défaut [1]. L'énumération des espèces constituant cette microfaune ne saurait trouver place ici.

Berriasien. — Formé par la partie supérieure de l'ensemble attribué aux calcaires blancs de Provence, il se compose de bancs de 50 cm à 1 m d'épaisseur séparés quelquefois par des petits délits marneux verdâtres.

L'un des bancs a fourni plusieurs exemplaires de *Natica Leviathan* Pict. et Camp., signalée au même niveau par Kilian à Andon ([2]). En lame mince, c'est un calcaire pur à Foraminifères (*Miliolidés, Textularidés, Trocholines*) et à débris d'Algues (*Characées, Dasycladacées*) indiquant un dépôt de faible profondeur; l'association de ces organismes, décrits par P. Donze dans le Purbeckien du Jura et le Berriasien du Sud-Est de la France, et de *Natica Leviathan*, apporte ici une nouvelle preuve en faveur du parallélisme établi par cet auteur entre les deux étages ([3]).

Le dernier banc, situé à 5 m environ au-dessus des couches à *Natica Leviathan*, porte à sa partie supérieure la marque d'une importante interruption de sédimentation se traduisant par une surface durcie, perforée, partiellement ferruginisée.

Valanginien. — 1. *Valanginien inférieur et moyen.* — Très vraisemblablement absents et correspondant à la surface durcie signalée ci-dessus. Toutefois, *Natica Leviathan* caractérisant à la fois le Berriasien et le Valanginien inférieur, ce dernier sous-étage pourrait être compris dans la partie supérieure des « Calcaires blancs ».

2. *Valanginien supérieur.* — *a.* Calcaires très argileux, fissiles, bleutés : 4,50 m. Les fossiles sont rares et de conservation médiocre : *Neocomites* gr. *teschenensis* Uhl., *Terebratula biauriculata* d'Orb.

b. Calcaires marneux, gris bleutés, en gros bancs : 20 m. Leur base a fourni *Holcostephanus perinflatus* Math., et *Neocomites campylonotus* N. et U. Au sommet : *Holcostephanus Sayni* Kil., *H. Guebhardi* Kil., *H. astierianus* d'Orb., *Kilianella campylotoxa* Uhl., *Leopoldia* aff. *Inostranzewi* Kar., *L. biassalensis* Kar., et nombreux *Neocomites* écrasés à rapporter aux groupes de *N. amblygonius* et *N. oxygonius* N. et U. C'est la zone à *Hoplites* écrasés citée par Kilian dans le Valanginien supérieur ([4]). En outre, des Oursins (*Toxasters*) et des Lamellibranches.

Hauterivien. — *a.* 7 m de sédiments un peu plus calcaires à *Toxasters*, Lamellibranches (*Pholadomya*), et *Neocomites* du groupe *amblygonius*.

b. Marnes bleutées épaisses de 23 m, contenant *Holcostephanus Sayni* K., *Toxaster* cf. *retusus* Lam., *Terebratula* aff. *tamarindus* d'Orb., et des Lamellibranches (*Pholadomya elongata* Munst., *Pleuromya* sp., *Trigonia* sp.).

c. 12 m de bancs calcaires peu marneux, assez clairs, de 50 à 60 cm d'épaisseur, ayant fourni *Holcostephanus Sayni* K., et *Polyptichites* aff. *bidichotomus* Leym. Le microfaciès est très zoogène avec débris d'organismes variés. Au sommet du dernier banc, se situe une deuxième surface rubéfiée et perforée indiquant un petit arrêt de sédimentation.

d. Marnes bleues moins épaisses que celles du niveau *b* (14 m), pauvres en faunes : *H. astierianus* d'Orb., *N. oxygonius* Uhl., *Toxaster* sp.

e. De nouveau des calcaires zoogènes, épais ici de 8 m, riches en *Exogyra Couloni* et en *Alectryonies* en partie silicifiées, constituant souvent par leur

nombre la roche elle-même. On note en plus une grande abondance de Serpules coloniales (*Serpula filiiformis* Sow.). Une fois encore, le dernier banc se termine par une surface durcie, rubéfiée et de plus légèrement glauconieuse.

f. 20 m de marnes bleues, plus sombres que les précédentes. Leur base contient des Belemnites : *Duvalia* sp., *Hibolites* sp., *H. pistilliformis* Blainv., ainsi que *Toxaster* cf. *gibbus* d'Orb. (rares).

Leur sommet a fourni *Crioceras* sp., *C. villersianum* d'Orb., et des Ammonites déjà barrêmiennes : *Barremites cassida* Rasp., *B. difficile* d'Orb., *Acrioceras* aff. *Tabarelli* Ast.-*Picteti* Oost.

L'Hauterivien, avec ses marnes à Oursins, ses niveaux zoogènes et sa sédimentation irrégulière, est de type nettement néritique contrairement aux dépôts de même âge, représentés à quelques kilomètres plus au Nord qui appartiennent encore au domaine vocontien.

Barrêmien. — *a*. Sa base très marneuse, épaisse de 7 m, est en continuité avec l'Hauterivien supérieur; on y trouve *B. difficile* d'Orb.

b. Une assise de 40 m, formée de bancs de 40 cm à 1 m de puissance d'un calcaire légèrement argileux, compact, gris-bleu, gris clair ou bicolore; entre les bancs, de petits lits argileux peu épais (4 à 5 cm).

A 6 m du sommet, un cordon fossilifère glauconieux et phosphaté m'a livré : *Barremites cassida* Rasp., *B. difficile* d'Orb., *Holcodiscus Caillaudi* d'Orb., *Nicklesia alicantensis* Hyatt, *N. pulchella* d'Orb., *Saynella Grossouvrei* Nickl., *Acriceras* sp. cf. *Tabarelli* Ast.

Les calcaires se terminent par une surface glauconieuse, fortement oxydée et perforée. Cette quatrième surface durcie n'est pas fossilifère en cet endroit, mais à 4 km plus au Sud, le long de la route allant de Jabron à Comps, on y trouve en place des fossiles barrêmiens : *Nicklesia alicantensis* Hyatt., et *Acrioceras* cf. *Tabarelli* Ast. Il est donc très vraisemblable qu'à la ferme de Latreille la totalité de l'assise calcaire *b* soit du Barrêmien et que le Bédoulien soit absent.

Gargasien. — Il manque également car la microfaune recueillie immédiatement au-dessus du Barrêmien terminal a un cachet albien.

Albien. — Marnes argilo-sableuses sombres à la base, gris bleues quelques mètres au-dessus, entrecoupées de bancs noduleux plus calcaires de 20 à 40 cm d'épaisseur, à patine jaune. Les premiers niveaux contiennent une microfaune albienne; deux exemplaires de *Leptohoplites cantabrigiensis* Spath. trouvés l'un à 5 m, l'autre à 20 m au-dessus du Barrêmien terminal indiquent déjà l'Albien supérieur ainsi que *Pervinquieria inflata* Sow. recueillie dans les mêmes niveaux mais un peu plus à l'Ouest (ferme de la Craou près de Trigance); les termes inférieurs de l'Albien sont donc absents ou très réduits.

A 30-35 m au-dessus du Barrêmien, la microfaune semble indiquer,

d'après J. Sigal, le passage au Cénomanien qui se ferait ainsi bien en dessous (100 m) des premières couches à *Orbitolina concava*. Une étude micropaléontologique plus poussée doit permettre de mieux préciser ce passage.

La succession étudiée met en évidence le caractère néritique et saccadé de la sédimentation qui a subi quatre interruptions d'inégales durées : une première responsable de la réduction du Valanginien, deux autres peu importantes dans l'Hauterivien et une dernière correspondant à l'absence de tout l'Aptien et très probablement de l'Albien inférieur.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) M. le Général Collignon et M. J. Sigal m'ont aidé dans la détermination des Ammonites et des Foraminifères.

(2) W. Kilian, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3, XXIII, 1895, p. 703.

(3) P. Donze, *Thèse*, Lyon, 1958.

(4) W. Kilian, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3, XXIII, 1895, p. 715-718.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Origine et affinités des Rongeurs de la sous-famille des Dendromurinés.* Note (*) de M. **René Lavocat**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les Dendromurinés doivent être séparés des Muridés et rapprochés de *Mystromys* et des Cricetodontinés, dont ils dérivent certainement de façon très directe.

Les auteurs reconnaissent assez généralement les Dendromurinés, Rongeurs strictement africains, comme une sous-famille particulière, traditionnellement incluse dans la famille des Muridés. La structure dentaire des formes appartenant à ce groupe est d'ailleurs nettement plus simple que celle des représentants des Murinés. Miller et Gidley pensent que cette structure indique un caractère primitif, Ellerman au contraire la considère comme le résultat d'une simplification de la structure propre aux Murinés (1). J'ai entrepris récemment l'étude de la denture de ces animaux en comparaison avec celle des *Mystromys*, Cricétidés africains quaternaires et actuels, et d'une série de rongeurs du Miocène supérieur de Beni Mellal. Cette étude éclaire la question d'un jour nouveau. J'ai montré antérieurement (2) qu'il existe à Beni Mellal deux séries de formes dentaires évidemment affines, la première entrant incontestablement dans le cadre du genre *Cricetodon*, et voisine de l'espèce *C. ibericum* Schaub, l'autre de plan fondamentalement semblable, se distinguant de la première par la réduction extrême ou la disparition de la liaison longitudinale

entre les rangées de tubercules. Or les premières molaires inférieures et supérieures de cette seconde série annoncent de façon frappante celles des Dendromurinés, et tout spécialement du genre *Malacothrix*; pour M_1 inférieure, la différence principale, qui reste modeste, paraît résider dans le fait que la dent de *Malacothrix* est proportionnellement plus étroite et plus longue, en raison notamment de l'allongement du tubercule antérieur. En ce qui concerne la M_1 supérieure, moins évoluée, on observe cependant déjà, à la base postérolinguale du tubercule interne de la seconde rangée, un repli basal, assez souvent individualisé en un véritable petit tubercule qu'on doit considérer, à mon sens, comme le précurseur du tubercule interne supplémentaire existant à cette rangée dans les Dendromurinés. Si ce tubercule était plus robuste, les autres caractères sont tels qu'on n'hésiterait pas à faire entrer la forme intéressée dans la sous-famille des Dendromuridés.

J'ai d'autre part décrit antérieurement ([3]) dans le Quaternaire sud africain une espèce nouvelle, *Mystromys darti* Lavocat, qui établit un pont entre les *Mystromys* classiques, et le genre *Petromyscus* placé par les auteurs tantôt avec les Dendromurinés, tantôt au voisinage des *Mystromys*, avec les Cricétidés.

L'ensemble de tous ces faits nous montre que les Dendromurinés doivent être considérés comme directement issus, vers la fin du Miocène ou le début du Pliocène, des Cricétodontes classiques, par des formes comme *Myocricetodon* dont ils se sont, même actuellement, assez peu écartés, comme les *Mystromys* se sont eux-mêmes peu écartés des Cricétodontes, au point qu'il n'est pas interdit d'envisager d'avoir à les inclure dans la tribu même des Cricétodontinés. On ne peut certainement pas retenir l'opinion d'Ellerman d'une genèse des Dendromurinés par modification des dents de Muridés. Si l'on observe d'autre part que la proportion entre les *Mystromys* et les Murinés s'est vigoureusement inversée depuis le Villafranchien au profit de ces derniers ([4]), on est conduit à admettre, en réunissant tous les faits, que le premier peuplement africain de Muridés était constitué uniquement par des Cricétidés, qui apparaissent au Miocène, venant vraisemblablement d'Espagne, et dont *Mystromys* et les Dendromurinés sont les représentants actuels. Les Muridés dont on admet volontiers qu'ils dérivent aussi de leur côté des Cricétodontes forment une autre vague, plus tardive, venue peut-être d'Asie.

On s'explique mieux dans ces conditions pourquoi le peuplement de Madagascar est constitué par des Rongeurs directement dérivés des Cricétidés, et non des Muridés, trop récemment arrivés en face de la côte de la Grande Ile.

Au point de vue systématique, il faut traduire ce qui précède en séparant les Dendromurinés des Muridés, pour les placer à côté des Cricétinés et

des Cricétodontinés, parmi les Cricétidés que je considère avec Simpson comme une famille distincte de celle des Muridés.

(*) Séance du 23 février 1959.
(1) J. R. ELLERMAN, *The Families and genera of living rodents* (Brit. Mus. Nat. Hist.).
(2) R. LAVOCAT, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 189.
(3) R. LAVOCAT, *Palaeontologie africana*, 4, 1956, p. 69-75.
(4) VAN DEN GRAAF, Communication orale.

PALÉONTOLOGIE. — *Valeur taxinomique de l'anancoïdie*. Note (*) de MM. **FRÉDÉRIC-MARIE BERGOUNIOUX** et **FERNAND CROUZEL**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'anancoïdie, tendance à une disposition anarchique des éléments des dents jugales des Mastodontes longirostres et médilongirostres, ne peut validement être invoquée à l'appui d'une dérivation de ces groupes vers les Anancus brévirostres.

Dans une Note précédente (1), nous avons essayé de préciser le sens et la valeur des modifications qu'entraîne l'anancoïdie sur les molaires des Mastodontes.

Depuis cette époque, nous avons visité les collections paléontologiques des Musées d'Histoire naturelle de Darmstadt, de Vienne et d'Eggenburg (Autriche). De nouvelles observations ont pu être établies qui modifient considérablement nos premières conclusions.

1. *Exemplaire de Darmstadt*. — En provenance du Pontien d'Esselborn, un crâne de Mastodonte frappe, dès l'abord, par ses proportions inusitées. Il est essentiellement caractérisé par la largeur de la mandibule, la longueur, l'inclinaison et la forme du rostre. Si, par le nombre des collines des molaires, il faut le ranger parmi les Tétralophodontes, il s'écarte par tous les autres caractères de l'espèce-type : *Tet. longirostris*.

L'ouverture de la mandibule atteint 67°; elle dépasse donc celle d'*Anancus arvernensis* (60°). Les arrières-molaires ont 5 collines et demie et elles présentent une tendance anancoïde sur les trois dernières collines; leur structure est simple.

La symphyse mandibulaire est étroite et beaucoup plus longue que chez *Tet. longirostris*, qui est médi-longirostre; elle atteint, avec 0,47 m, la limite des longisrostres et des hyperlongirostres. Elle est très inclinée vers le bas : l'angle α du plan d'usure des molaires avec l'axe du rostre est de 55° (chez *Tet. longirostris*, $25° < \alpha < 35°$; chez *Trilophodon* : $15° < \alpha < 45°$; chez *Rynchotherium*, $40° < \alpha < 65°$). Le rostre est très massif et présente l'aspect d'une poutrelle quadrangulaire avec une gouttière profonde sur la face supérieure et des évidements latéraux; l'élargissement de la partie

distale est négligeable. Les défenses inférieures, sans bande d'émail, sont rondes, de longueur moyenne et de faible section.

Quant aux incisives supérieures, de section ovale, elles présentent un léger aplatissement latéral.

2. *Exemplaire d'Eggenburg.* — Étudié récemment par H. Zapfe ([2]), ce crâne ne comporte que la partie faciale et la mandibule complète. Il provient des sables pontiens d'Hohenwarth (Basse-Autriche). Il a appartenu à un individu jeune (arrière-molaires encore non fonctionnelles) et, sans doute, femelle (absence de défenses inférieures). La denture est tétralophodonte et les troisièmes molaires présentent des caractères anancoïdes. La symphyse est relativement courte (0,29 m); elle est légèrement inclinée vers le bas ($\alpha = 30^o$) et elle se rétrécit fortement vers l'avant. Les défenses supérieures sont peu divergentes.

Par ses dimensions et ses proportions, il appartient au groupe *Tet. longirostris-arvernensis* Schl. qui serait à l'origine des *Anancus* ([3]). Nous avons déjà discuté cette opinion qui ne semble pas s'accorder avec les faits ([1]). Tous les exemplaires étudiés par Schlesinger, comme celui d'Eggenburg, sont médi-longirostres et, mise à part une légère tendance à l'anacoïdie, on doit les classer dans l'espèce *Tet. longirostris*, alors que les *Anancus* véritables sont nettement brévirostres. D'autre part, nous sommes, à l'heure actuelle, incapables de décrire la forme et la longueur du rostre des genres Trilophodontes *Protanancus* et *Serridanancus* probablement médilongirostriné (III. Cursillo, Sabadell). Si l'un et l'autre proviennent des stocks *Trilophodon angustidens* et *Serridentinus lusitanicus*, nous ne les connaissons que par des molaires qui ne laissent en rien présager de la longueur des rostres. C'est là une des plus grosses difficultés qu'on rencontre dans l'établissement d'une classification des Proboscidiens. Aussi longtemps qu'on ne possèdera pas de crânes complets, il sera impossible d'élucider cette question et donc d'établir une classification valable.

Enfin il apparaît que le phénomène d'anancoïdie qui peut se définir comme une tendance anarchique dans la disposition des éléments des collines des dents jugales des Mastodontes constitue un fait très largement réparti dans tous les groupes, affectant indifféremment les formes tri et tétralophodontes. Il est difficile de décider s'il est en relation avec le raccourcissement du rostre; il semble plus réaliste de déclarer que sa signification profonde nous échappe. S'il est vrai que la disposition anancoïde est relativement fréquente, elle n'acquiert un sens qu'au moment où on la trouve associée à des crânes brévirostres constituant au Pliocène le genre *Anancus*. Toutes les autres formes précédemment décrites devraient, jusqu'à plus ample informé, reprendre leur place dans les groupes d'où elles dérivent, tout en faisant mention du caractère anancoïde de leur denture. Ainsi se trouveraient supprimés les genres *Protanancus* et

Serridanancus. Si l'on tient à les conserver, tout au moins serait-il logique de signaler leur caractère provisoire.

Conclusion. — 1. Le crâne d'Esselborn, malgré la longueur inusitée de son rostre, peut être classé dans les Tétralophodontes; mais il est nécessaire de créer pour lui une espèce nouvelle, en indiquant sa tendance anancoïde.

2. L'anancoïdie relevée sur des crânes en provenance du Pontien d'Autriche ne saurait être considérée comme une preuve d'une dérivation de *Tet. longirostris* vers *Anancus.*

3. L'anancoïdie, tendance à la disposition anarchique des éléments des dents jugales des Mastodontes, est un phénomène assez fréquent qui ne peut, sans doute, pas être mis en relation génétique avec le genre *Anancus.*

(*) Séance du 23 février 1959.
(1) *Comptes rendus,* 246, 1958, p. 1850.
(2) H. ZAPFE, *Neues Jb. Geol. Paläontolo Abh.,* 104, (3), Stuttgart, 1957, p. 382-406.
(3) G. SCHLESINGER, *Denk. naturhist. Hofmus.,* 1, Wien, 1917, p. 124-128.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut catholique de Toulouse.*)

PALÉOBOTANIQUE — *Une flore permienne d'affinités cathaysiennes et gondwaniennes en Anatolie sud-orientale.* Note (*) de M. **Robert Herman Wagner**, présentée par M. Jean Piveteau.

Une flore fossile d'âge permien moyen a été trouvée récemment dans la contrée d'Hazro à Diyarbakir, en Anatolie sud-orientale (Turquie). Elle présente un curieux mélange d'éléments cathaysiens avec *Glossopteris,* c'est-à-dire le chef de file de la flore du Gondwana. Y avait-il possibilité de migrations d'éléments gondwaniens vers les régions cathaysiennes et angariennes par la voie du Moyen Orient ?

Au cours d'une recherche de charbon à Hazro (province de Diyarbakir), en Anatolie sud-orientale, j'ai eu la chance de trouver une flore fossile de très haut intérêt pour la paléogéographie à la fin des temps paléozoïques. Grâce au M. T. A. Enstitüsü à Ankara, qui a permis la publication de résultats scientifiques d'un voyage de prospection effectué à son compte, nous pouvons publier cette Note préliminaire, qui précède à la description et figuration définitives de cette flore.

Elle a été trouvée près du village de Dadaş, dans la contrée d'Hazro (Diyarbakir), située dans un anticlinal d'âge alpin et qui montre des couches apparemment concordantes d'âge dévonien et permien. Dans la série permienne il y a deux minces veines de charbon, au toit desquelles se trouve la flore suivante (détermination provisoire) :

Gigantopteris nicotianæfolia Schenk;

Glossopteris stricta Bunbury;

Tæniopteris sp. (espèce à feuilles larges);
? *Dicroidium* (vel *Thinnfeldia*) sp.;
Cladophlebis roylei Arber;
Pecopteris tenuicostata Halle;
Validopteris sp. (cf. *Pecopteris arcuata* Halle pars);
Pecopteris cf. *wongi* Halle pars;
Pecopteris phegopteroides (O. Feistmantel);
Pecopteris spec. div.;
? *Sphenophyllum* sp.;
Lobatannularia heianensis (Kodaira);
Cordaites sp.;
etc.

Parmi les espèces citées, ce sont surtout le *Gigantopteris nicotianæfolia* et la *Lobatannularia heianensis*, qui, par leur présence, déterminent l'aspect cathaysien de cette flore. Ils sont tous les deux caractéristiques de la flore du Shihhotse supérieur en Chine ([1]). Les Pécoptéridées : *P. tenuicostata*, *P. arcuata* et *P. wongi* sont aussi caractéristiques de la province cathaysienne en Asie, où ils ont une répartition stratigraphique plus ample que les espèces citées plus haut.

Il est remarquable de rencontrer intimement mêlés avec les espèces citées des échantillons de *Glossopteris stricta*, *Cladophlebis roylei*, et *Pecopteris phegopteroides*, espèces de l'étage de Raniganj du Gondwana inférieur de l'Inde.

La flore d'Hazro, en Anatolie, est vraisemblablement d'âge permien moyen. On remarque que la plupart des espèces citées appartiennent à la flore du Shihhotse supérieur en Chine, qui est considérée comme Permien moyen ou transition du Permien inférieur au Permien moyen par Halle ([2]). D'autre part, la flore gondwanienne du Raniganj est considérée par Jakob ([3]) comme Permien supérieur.

La flore permienne d'Hazro a fourni le seul exemple connu jusqu'à présent d'une flore cathaysienne à *Gigantopteris nicotianæfolia* en dehors de la Chine et de la Corée. Cette découverte était totalement inespérée, puisque l'extension la plus occidentale de la flore cathaysienne était signalée par Bexell à Nanshan (Kansu), bien loin de la Turquie. D'ailleurs la flore à *G. nicotianæfolia* même n'était pas trouvée à Nanshan, où cette flore de climat humide probablement n'était pas développée à cause des conditions locales d'aridité (*cf.* Halle, 1937, p. 243). Nous savons maintenant que cette flore, probablement détruite en Chine occidentale, a survécu en Anatolie sud-orientale. Il est regrettable, que nous ne connaissions pas la flore qui lui a succédé en Anatolie, où le Permien supérieur et le Trias sont marins. A Nanshan elle avait tous les caractères de la flore d'Angara, d'aspect plus froid que la flore cathaysienne.

On a spéculé sur l'origine des éléments gondwaniens dans la flore d'Angara (Sibérie), qui n'avait pas pu avoir des relations directes avec la flore du Gondwana de l'Inde en raison de la grande distance qui séparait les deux régions au Permo-Trias. Les nouvelles données sur la flore permienne de l'Anatolie sud-orientale ouvrent un nouvel horizon sur la possibilité de migration d'éléments gondwaniens vers les contrées de la flore d'Angara par le Moyen-Orient (Iran, Turquie orientale).

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) T. G. HALLE, *Palæontologia Sinica*, (A), 2, n° 1, p. 1-316, pl. 1-64.

(2) T. G. HALLE (1937), *C. R. 2e Congrès Carbonifère*, Heerlen, 1, 1935, p. 237-245.

(3) K. JAKOB, *Symposium sur le Gondwana, XIXe Congrès géol. int.*, Alger, 1952, p. 153-179.

MYCOLOGIE. — *La zonation du thalle, phénomène périodique autonome chez l'*Ascobolus immersus. Note de M. **Jean Chevaugeon**, présentée par M. Roger Heim.

La zonation du thalle de deux souches d'*Ascobolus immersus* est un caractère héréditaire lié à leur croissance en cyme. Dans des conditions uniformes, la périodicité du phénomène est conservée; elle est ralentie par l'abaissement de la température, mais n'est pas modifiée par des variations de l'éclairement et de l'humidité. Ces propriétés se retrouvent chez *Podospora anserina* et chez *Pestalozzia annulata*.

Les souches sauvages, d'origine monocaryotique, de l'*Ascobolus immersus* édifient, sur les milieux de culture gélosés, des thalles qui s'étendent uniformément et indéfiniment aussi longtemps que le substrat leur offre en quantités suffisantes les sels minéraux, le carbone et l'azote nécessaires. Par contre, les cultures d'une souche mutante, qui diffère du type sauvage par un accident chromosomique, possèdent bien une croissance illimitée mais présentent un aspect fortement zoné par suite de la succession régulière de plages mycéliennes concentriques alternativement peu et très ramifiées : la densité des filaments s'accroît progressivement jusqu'à son maximum, diminue alors brusquement puis recommence à s'élever et ainsi de suite : le thalle apparaît comme une suite de vagues à front très abrupt. La vitesse de l'extension radiale du mycélium varie elle-même périodiquement : au maximum d'intensité de la ramification correspond le minimum d'activité de la fonction d'élongation et la croissance en longueur des articles apicaux des filaments est suspendue passagèrement lorsque s'achève l'édification de chacune des vagues.

A ces deux types morphologiques de thalle correspondent deux modes de croissance différents. Un semis de la forme sauvage déposé sur un milieu gélosé à l'extrait de malt (2 %) y demeure apparemment inerte pen-

dant 6 h à 26° C, puis des hyphes de nouvelle formation s'implantent dans le milieu à une vitesse qui s'élève jusqu'à un palier atteint en 3 h. Ces filaments occupent le substrat selon un plan constant : ils émettent, à des intervalles de temps réguliers, des rameaux latéraux dont l'élongation demeure toujours subordonnée à celle de l'hyphe principal (*fig.* 1 *a*). La ramification et l'élongation des rameaux d'ordre inférieur sont semblablement ordonnées; le support est envahi progressivement (*fig.* 2 *a*) sans variation appréciable de la densité du mycélium, sauf dans la marge en cours d'extension, qui est amincie.

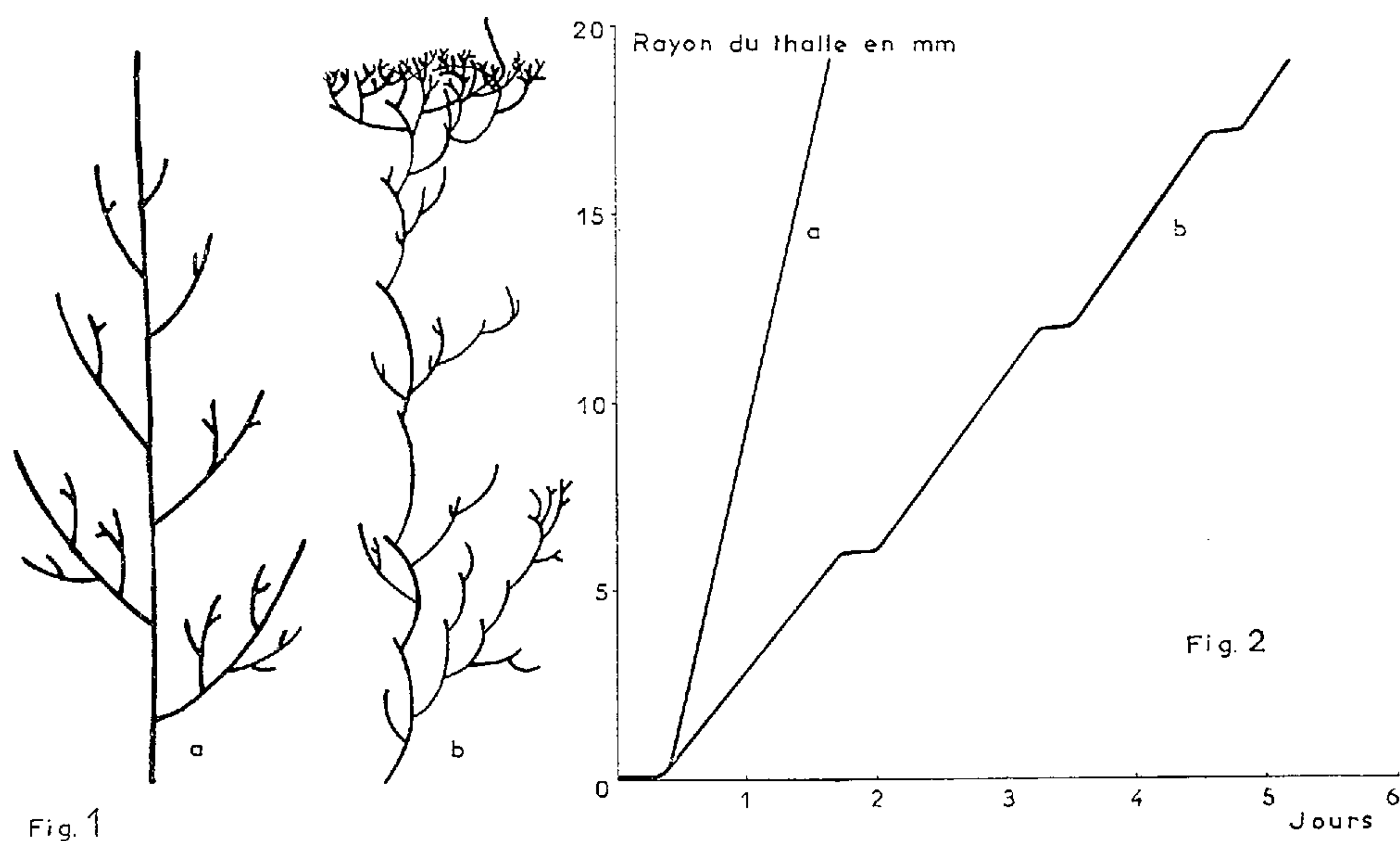


Fig. 1. — Disposition schématique des rameaux chez les deux types de souches sauvage (*a*) et mutante « vague » (*b*).
Fig. 2. — Courbes de croissance radiale des thalles sauvage (*a*) et mutant « vague » (*b*).

Un semis de la souche mutante « vague » se comporte, au début, de façon identique mais le mode de ramification monopodique n'est maintenu que pendant les toutes premières heures. L'article apical de chacun des hyphes issus de l'explantat perd plus ou moins tôt sa fonction d'élongation et est remplacé dans ce rôle par l'un de ses rameaux, lui-même destiné à perdre sa primauté (*fig.* 1 *b*). Après 40 h, à 26°, la ramification en cyme est établie partout; le contour du thalle demeure circulaire mais il est marqué par une marge surélevée. A la fin de la période de ramification intense, que traduit l'apparition de ce front, l'extension radiale du thalle est arrêtée; plus tard, quelques rameaux échappent au sort commun, s'allongent rapidement puis se ramifient intensément et édifient un second front d'où partiront, après un nouveau temps d'arrêt, de nouveaux rameaux.

Par vagues successives, le mycélium s'étend jusqu'aux limites imposées par le récipient de culture (*fig.* 2 *b*).

Ainsi, la croissance de la souche mutante « vague » de l'*A. immersus* présente dans des conditions de milieu identiques des caractéristiques originales par comparaison avec celles de la souche sauvage : dissociation des fonctions d'élongation et de ramification, entrée en dormance de l'article apical, substitution de la ramification en cyme à la ramification monopodique, arrêt périodique de la croissance, périodicité de l'émission de rameaux.

Cette zonation de thalles fongiques est un phénomène d'observation courante; on l'interprète généralement comme une réponse à des variations de certains facteurs : éclairement (1), (2), température, humidité ou pH. Des semis ont donc été cultivés en boîte de Petri sur un seul milieu nutritif (extrait de malt à 2 %), à température constante (26° ± 0°,5), en lumière artificielle continue (50 lux), dans une chambre dont l'humidité relative est maintenue à 60 % de la saturation. Par mesure de précaution, chaque expérience a comporté deux séries de semis à 8 h d'intervalle. La croissance de ces cultures a été observée en plantant trois fois par jour de fines aiguilles de verre stériles sur la marge des thalles : leur extension est demeurée périodique, avec des temps d'arrêt marquant la fin de l'édification des fronts. Le temps moyen séparant le début de deux phases successives d'élongation est, dans les conditions ainsi définies, de 34 h.

Pour ce calcul, la durée de la première période n'a pas été prise en considération car elle est toujours significativement plus longue que les suivantes, 48 h en moyenne. Son allongement ne peut pas être expliqué par le temps de repos apparent qui suit le semis, même augmenté du temps d'accélération qui précède l'établissement du palier de vitesse : 9 h au total.

La même expérience a été conduite à l'obscurité : la vitesse moyenne de croissance est demeurée presque égale (147 μ/h au lieu de 155 μ/h) et la durée moyenne des périodes est restée équivalente (49 h pour la première, 35 pour les suivantes).

Des semis répétés dans ces deux conditions de milieu invariables ont conservé la même rythmicité pendant les deux mois de l'expérience. Mais, malgré son caractère spontané, cette périodicité pouvait être modelable sur un rythme extérieur. Des semis ont donc été soumis à des alternances de 12 h de jour et 12 h de nuit, la variation de l'éclairement entraînant des variations journalières de l'humidité relative (50 ± 20 %) : la vitesse moyenne de croissance est tombée à 129 μ/h, la période moyenne a été de 32 h. Ce rythme spontané ne se synchronise donc pas avec des excitations extérieures analogues à celle d'un rythme écologique journalier.

Par contre il dépend de la température et la durée d'une période est doublée par un abaissement de 10°.

Pour établir ces faits, plus de 2 000 observations ont été nécessaires. Si les semis sont choisis au hasard, on constate en effet de très grands décalages de phase entre les diverses cultures : certaines sont en cours d'extension rapide sans ramification des filaments quand d'autres poursuivent la construction d'un front par émission répétée de rameaux ou, la vague achevée, sont apparemment dormantes. Bien plus, ces divers stades peuvent être observés sur un seul thalle, à un moment quelconque de la photopériode. Ceci montre avec évidence l'autonomie du rythme de croissance, mais surtout ceci ouvre des voies pour son étude expérimentale.

Cette spontanéité et cette autonomie du rythme ne sont pas particulières à la souche étudiée (³). Ces deux caractéristiques se retrouvent chez un second mutant de l'*Ascobolus immersus* (période de 33 h), chez un mutant du *Podospora anserina* (28 h) et chez le *Pestalozzia annulata* (57 h).

(¹) S. Jerebzoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 976.
(²) M. P. Hall, *Ann. Bot.*, 47, 1933, p. 543-578.
(³) J. Tavlitzki, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2341.

Laboratoire de Génétique de la Faculté des Sciences,
Institut de Biologie physico-chimique.)

ALGOLOGIE. — *Une Ulvacée nouvelle récoltée en estuaire* : Ulva Dangeardii *nov. sp.* Note de Mme **Paulette Gayral** et Mlle **Jeannine de Mazancourt**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Description d'une *Ulva* nouvelle provenant de l'estuaire de l'oued Bou-Regreg. Cette espèce a produit des spores et des gamètes. Le développement des spores en plantules est brièvement résumé; certaines plantules ont actuellement atteint en laboratoire 15 mm de hauteur. La fécondation entre gamètes semblables a été observée; les zygotes obtenus sont en cours de développement.

Des recherches dans l'estuaire de l'oued Bou Regreg qui se jette entre les villes de Rabat et Salé nous ont conduites à récolter sur la slikke vaseuse à quelque 1,5 km en amont de la côte, entre le niveau moyen des marées et le niveau des pleines mers de morte-eau, une *Ulva* nouvelle que nous avons le plaisir de dédier à M. P. Dangeard en hommage à ses importants travaux sur ce groupe de Chlorophycées.

Description. — Cette espèce qui peut atteindre jusqu'à 37 cm de longueur dans les plus grands échantillons, mais qui est souvent plus petite (10-20 cm) présente un polymorphisme accusé, car certains thalles sont à peu près orbiculaires et ressemblent à *Ulva lactuca*, tandis que d'autres, dissymétriques, présentent l'aspect d'une petite cupule dans le jeune âge,

puis deviennent réniformes par la suite. La fixation est assurée par un stipe court épaté en disque. Ce stipe, dans le cas des formes orbiculaires, est situé dans le plan de symétrie du thalle et se trouve très souvent dans une dépression profonde due à la croissance importante des parties adjacentes à la zone de fixation; dans les formes dissymétriques, il est déjeté plus ou moins nettement sur le côté concave du thalle. Sur le frais, l'algue est chiffonnée, cloquée, papyracée; mise en herbier, elle devient très mince, jaunâtre, et n'adhère pas au papier.

Les caractères microscopiques définissent nettement cette espèce : chaque cellule renferme un chromatophore dense l'emplissant à peu près complètement et qui porte un seul gros pyrénoïde. Les cellules ont en moyenne 6 à 8 μ vues de face; en coupe transversale elles se montrent plus hautes que larges, atteignant 16 à 18 μ de hauteur; enfin la membrane est relativement épaisse pouvant atteindre 3 μ en moyenne. L'épaisseur totale du thalle oscille entre 40 et 55 μ. Le bord du thalle se montre légèrement denticulé.

Ainsi, par l'épaisseur de la fronde, la taille faible des cellules, leur hauteur supérieure aux autres dimensions, l'existence d'un seul pyrénoïde, l'épaisseur de la membrane cellulaire, cette espèce se différencie bien d'*Ulva lactuca*, avec laquelle on peut à première vue confondre certaines formes de thalles.

Reproduction. Développement. — *Ulva Dangeardii* a produit des gamètes et des spores.

Les zoospores quadriflagellées, piriformes, de (12-13 μ) × 5 μ, à chromatophore postérieur avec pyrénoïde, ont un stigma latéral et un phototactisme négatif. Elles germent après fixation sur le substratum en passant par les étapes suivantes : formation d'une cellule rhizoïdale et d'une cellule apicale, développement de la cellule apicale en un axe monosiphoné, transformation de l'axe monosiphoné en un tube par cloisonnements longitudinaux, formation d'un appareil rhizoïdal secondaire produit par les cellules basales du tube, formation d'un appareil basal discoïde par accroissement du nombre de rhizoïdes secondaires et coalescence de ceux-ci entre eux. Ultérieurement le tube se transforme en un cylindre plein avant de s'aplatir en lame distromatique. Nous avons obtenu actuellement au laboratoire des plantules fixées à des lames de verre ayant en moyenne 2 à 3 mm de hauteur. Deux d'entre elles ont, à un moment donné, subi très brutalement un important accroissement, et atteignent actuellement 13 à 15 mm de longueur; il est remarquable de constater que l'une d'elles a une forme orbiculaire symétrique et présente 4 à 5 mm de large, tandis que l'autre, très dissymétrique, recourbée en faucille, n'a que 2 mm de large; il se trouve donc que ces deux plantules de croissance beaucoup plus rapide que leurs sœurs et très différentes l'une de l'autre, représentent

les formes jeunes correspondant, semble-t-il, aux deux formes extrêmes des thalles adultes.

Les gamètes biflagellés, plus petits que les spores, de (8-9 μ) × (2-3 μ) environ, à phototactisme positif ont été produits en juillet, puis plus récemment en décembre 1958. Les dernières récoltes de gamétophytes [effectuées par l'une de nous (P. G.)] ont permis d'observer des fécondations par confrontation deux à deux des lots de gamètes obtenus. Il y a isogamie morphologique, mais il semble qu'il puisse y avoir une certaine anisogamie fonctionnelle, car la figure formée par les deux partenaires partiellement fusionnés par leur région antérieure présente, à un moment donné, une légère dissymétrie. Les zygotes obtenus s'arrondissent, ils ont environ 3 μ de diamètre; ils sont actuellement en cours de développement au laboratoire.

Les différentes formes de thalle nous ayant indistinctement fourni des gamètes ou des spores, le cycle qui semble bien d'ores et déjà du type haplo-diplophasique, doit donc être considéré comme un cycle isomorphe.

Nous donnons d'*Ulva Dangeardii* la diagnose suivante :

Thallus adultus, viridicroceo, bullosus, papyro similis, orbixularis aut reniformis. Stipite brevissimo, patente in discum in base, posito in marginæ thallis recessu. Cellulis rotundatis altioribus quam latioribus, membrana crassa, chromatophora parietale non explente omnino lumina cellularum includenteque, unicum pyrenoidem.

Thallus adulto 20-25-35 cm *alto. Parte media* 40-55 μ *crasso. Cellulis thalli* (4-10) × (6-10) μ, *altis* 16-22 μ. *Membranis crassis* 3-4 μ. *Zoosporis piriformibus* (12-13) × 5 μ. *Zoogametis 2-ciliatis* (8-9) × 3 μ.

(Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, Rabat.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'incorporation de* $^{14}CO_2$ *dans les glucides phosphorylés et les glucides libres de* Bryophyllum Daigremontianum *Berger en photosynthèse, après pré-illumination.* Note de Mme **Janine Garnier-Dardart**, présentée par M. Raoul Combes.

Après pré-illumination, des feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger sont exposées à la lumière, en présence de $^{14}CO_2$. Le radiocarbone s'incorpore lentement dans les glucides condensés. La β-carboxylation est active ainsi que la synthèse d'acides aminés. Par contre, le cycle photosynthétique est ralenti dans la régénération du pentose-phosphate, fixateur de CO_2.

Dans une précédente Note ([1]) j'ai signalé l'influence de la pré-illumination sur les accumulations respectives du sédoheptulose et du saccharose dans les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger. Afin d'appro-

fondir l'étude des conditions d'accumulation du sédoheptulose, les expériences suivantes ont été entreprises.

Des feuilles sont détachées de plantes cultivées sur milieu synthétique. Avant le prélèvement les plantes sont légèrement carencées en nitrates, afin d'améliorer la fixation ultérieure de $^{14}CO_2$ ([2]) et éclairées de façon continue pendant 48 h (4 500 lx). Les feuilles prélevées sont maintenues 6mn à l'obscurité ou exposées à la lumière (20 000 lx) pendant des temps de 20 s, 6 mn, 30 mn, dans des atmosphères renfermant 0,04 % de CO_2 d'une activité de 200 μC. D'autres feuilles sont exposées pendant 30 mn à la lumière, en présence d'une atmosphère renfermant 0,08 % de CO_2 d'une activité de 400 μC. Elles proviennent de plantes carencées en azote et pré-illuminées pendant 72 h.

Après fixation des feuilles et séparation des différentes substances, les dosages de ces dernières ainsi que les mesures de radioactivités sont faits selon les techniques indiquées antérieurement ([1]).

La répartition de la radioactivité dans les différents groupes de substances figure au tableau I.

TABLEAU I.

Activités, en milliers d'impulsions par minute, pour 1 g *de substance foliaire sèche, et pourcentage de l'activité dans les différentes fractions.*

		Fraction soluble						
		totale.	ac. organ. (%).	comp. phos. (%).	gl. libres (%).	ac. aminés (%).	Fraction insoluble.	Total.
Pré-ill., 48 h	Obscurité, 6 mn...	875	92,8	1,4	0,1	5,7	5,1	880,1
	20 000 lx, 20 s....	37,1	69,9	13,6	0,8	15,7	0,5	37,6
	20 000 lx, 6 mn...	364,5	46	15,3	22,9	15,8	24,7	389,2
Pré-il., 72 h	20 000 lx, 30 mn...	1 989	6,5	4	85,4	4,1	655,3	2 644,3

Les feuilles à l'obscurité pendant 6 mn, fixent près de 2,5 fois plus de radioactivité que les feuilles éclairées pendant le même temps. Après 30 mn d'éclairement, la radioactivité acquise représente seulement le triple de la fixation du radiocarbone pendant 6 mn d'obscurité.

La fixation du $^{14}CO_2$ par β-carboxylation aboutit essentiellement à la genèse de l'acide malique (88 % de la radioactivité de l'extrait hydrosoluble). L'acide aspartique est nettement le premier acide aminé marqué ([3]).

Dans les feuilles éclairées (20 s, 6 mn) on constate encore une β-carboxylation active, traduite par la forte radioactivité de la fraction acide dont l'acide malique représente 90 %. Les autres acides, appartenant au cycle tricarboxylique sont légèrement marqués. La présence d'α-alanine, de sérine et de glycocolle radioactifs, après 6 mn indique une carboxylation

du ribulose-diphosphate fournissant de l'acide phosphoglycérique comme étape intermédiaire de leur genèse ainsi que de la genèse de l'acide malique ([6]). L'incorporation du radiocarbone dans les glucides libres opère lentement.

Cependant, après une demi-heure d'éclairement, les glucides libres contiennent 85 % de la radioactivité de l'extrait hydrosoluble.

Le tableau II indique les résultats obtenus par l'analyse des glucides phosphorylés et des glucides libres.

TABLEAU II.

Teneur en glucides (en mg) *et activités totales* (A), *en milliers d'impulsions par minute, pour chaque glucide contenu dans* 1 g *de substance foliaire sèche. Activités spécifiques* (As), *en milliers d'impulsions par minute par milligramme de glucides.*

	Pré-illumination : 48 h (*).						Pré-illumination : 72 h.		
	20 s lumière.			6 mn lumière.			30 mn lumière.		
	(mg).	(A).	(As).	(mg).	(A).	(As).	(mg).	(A).	(As).
Glucose (**)...........	6,8	—	—	12,8	28,2		21,9	574,3	
Fructose..............	38,6	—	—	38,8	33,4	0,85	55	688,6	12,5
Sédoheptulose.........	26,1	—	—	32,8	7,7	0,25	32,8	184,9	5,65
Saccharose............	1,9	—	—	7	15,8	2,25	2,2	49,3	22,4
Pentoses..............	—	—	—	—	4,3	—	—	47,4	—
Glucose-P (**).........	1,6	0,6	0,37	0,5	13,5		0,7	13,4	
Fructose-P............	0,7	0,8	1,2	0,5	6,5	13	0,7	8	11,5
Sédoheptulose-P.......	0,3	+	—	0,3	2	6,65	0,3	2,7	9
Mannose-P ?...........	—	—	—	—	3,4	—	—	8,1	—
Pentoses-P, trioses-P ?..	—	+	—	—	4,7	—	—	6,4	—

(*) Dans une expérience 6 mn obscurité, les résultats sont les suivants : glucose-P, (mg) : 2,3; (A) : 1; (As) : 0,4; pentoses-P, trioses-P ?, (A) : 2,7.

(**) Un heptose de nature inconnue, vraisemblablement le mannoheptulose ou le glucoheptulose, accompagne le glucose dans les expériences, 6 mn et 30 mn lumière.

La faiblesse du rapport de l'activité du saccharose (6 mn lumière) à celle des hexoses-phosphates (0,8) indique la lenteur de sa formation. Dans une expérience témoin ([1]) sans pré-illumination, ce rapport est de 1,5. Au bout de 30 mn lumière, les rapports sont respectivement de 2,3 et de 45. Les feuilles de plantes pré-illuminées sont prélevées riches en amidon ([4]). La radioactivité fixée dans l'insoluble ne représente que 6 % de la fixation totale. Le glucose 1-phosphate ne se condense donc guère. Les glucides phosphates subsistent en grande partie tels quels ou se déphosphorylent et le rapport (hexoses libres/hexoses-phosphates) qui est de 3 après 6 mn, devient égal à 58 après 30 mn. En ce qui concerne les témoins non pré-illuminés, les rapports sont respectivement de 0,1 et de 17. Le quotient de l'activité des hexoses-phosphates par celle du sédoheptulose-phosphate est de 10 à 6 mn, de 8 à 30 mn, alors que pour les feuilles non pré-illuminées, il est de 6 à 6 mn.

L'accumulation des hexoses libres, la lenteur de la formation du saccharose, de l'amidon et du sedoheptulose-phosphate ainsi que la faible activité spécifique de ce dernier soulignent la déficience du cycle photosynthétique, en particulier dans les transformations des hexoses-phosphates.

La valeur du rapport (sédoheptulose libre/sédoheptulose-phosphate) : 3,8 à 6 mn par comparaison à celle de 0,3 pour les feuilles non pré-illuminées s'élève ensuite à 68 après 30 mn. L'accumulation du sédoheptulose accompagne donc le ralentissement de la photosynthèse.

La β-carboxylation se fait compétitivement avec la photosynthèse ([5]). Elle prédomine lorsque les plantes ont été pré-illuminées et qu'elles sont riches en glucides. Pendant des temps courts d'éclairement, les feuilles de telles plantes fixent activement le radiocarbone par β-carboxylation. Les produits de carboxylation du ribulose-diphosphate sont, pour une large part, déviés vers la synthèse des acides organiques et des amino-acides. Le cycle photosynthétique est ralenti dans la régénération des pentoses-phosphates. La formation du saccharose et de l'amidon sont également lentes, ce qui se traduit par l'abondance relativement très élevée des hexoses-phosphates.

([1]) J. Dardart, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 301; erratum, p. 1785.
([2]) M. L. Champigny, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 3, 1957, p. 13-14.
([3]) P. Saltman, G. Kunitake, H. Spolter et C. Stitts, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 464-468.
([4]) H. B. Vickery, *J. biol. Chem.*, 205, 1953, p. 369-381
([5]) M. L. Champigny, G. Jolchine et A. Moyse, *Conf. int. Radioisotopes Rech. Sc.*, U.N.E.S.C.O., septembre 1957.
([6]) G. Jolchine, *Bull. Soc. Chim. biol.* (sous presse).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le rôle de certains acides organiques comme antagonistes de l'action inhibitrice de l'auxine chez* Nectria galligena. Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'inhibition de croissance de *N. galligena* provoquée par l'acide indol-β acétique est levée par les acides pyruvique, citrique, α-cétoglutarique, succinique, fumarique et malique.

J'ai récemment établi ([1]) une double corrélation entre : 1° inhibition par l'auxine de la croissance de *Nectria galligena* et blocage de la synthèse de certains acides organiques; 2° levée par la biotine de ladite inhibition et rétablissement concomitant des synthèses.

Les faits ci-dessus semblent dépasser le cadre habituel des acquisitions relatives aux blocages ou aux activations de plusieurs processus méta-

boliques au cours des perturbations (naturelles ou provoquées) de la croissance. En premier lieu, parce que les variations métaboliques provoquées par l'auxine et la biotine, intéressent à la fois les acides malique, citrique, fumarique, succinique, lactique et glycolique. En second lieu, parce que la théorie de Thimann ([2]) qui a suscité et stimule encore un grand nombre de recherches, admet comme point de départ de l'action primaire ou « master reaction » de l'auxine, une partie du processus respiratoire. De l'ensemble de ces données et en accord avec d'autres connaissances en biologie, il semblait donc souhaitable de voir lesquels des acides organiques précités (ou de leurs précurseurs) seraient en mesure de lever l'inhibition provoquée par l'acide indol-β acétique (AIA). Or, certains des acides énumérés ci-dessus peuvent s'inscrire dans le cycle de Krebs. J'ai alors pris comme base pour cette recherche l'étude des acides de ce cycle ou de certains autres avant leur introduction dans le cycle : l'acide pyruvique par exemple.

Au cours d'une vaste série d'essais, les milieux de base et les conditions de culture ont été ceux indiqués dans une Note antérieure ([3]). Dans tous les cas, la dose de 3.10^{-4} M d'AIA par litre a été utilisée (dose connue pour inhiber d'environ 60 % la croissance pondérale de l'organisme). Les acides pyruvique, citrique, α-cétoglutarique, succinique, fumarique et malique ont été employés aux concentrations de 3.10^{-4} et 3.10^{-3} M/l.

Dans le tableau, sont consignés les poids moyens établis à partir de cultures âgées de 15 jours. La figure fait ressortir en pourcentage de la croissance pondérale des témoins, les répercussions provoquées par chaque acide utilisé seul ou en combinaison avec l'auxine.

Croissance de N. galligena *(poids secs en mg) en présence ou non d'acides organiques et d'AIA.*

AIA.		Acides organiques (M/l)											
		pyruvique		malique		citrique		α-cétoglutar.		succinique		fumarique	
(M/l).	0.	3.10^{-4}.	3.10^{-3}.	3.10^{-4}.	3.10^{-3}.	3.10^{-4}.	3.10^{-3}.	3.10^{-4}.	3.10^{-3}.	3.10^{-4}.	3.10^{-3}.	3.10^{-4}.	3.10^{-3}.
0.........	26,6	26,6	27,9	26,8	26,02	25,3	27,3	27	26,9	25,9	26,7	26,6	26,7
3.10^{-4}....	10,6	10,2	28,4	11	27,7	10	27,1	10,5	26,3	10	18,9	9,9	21

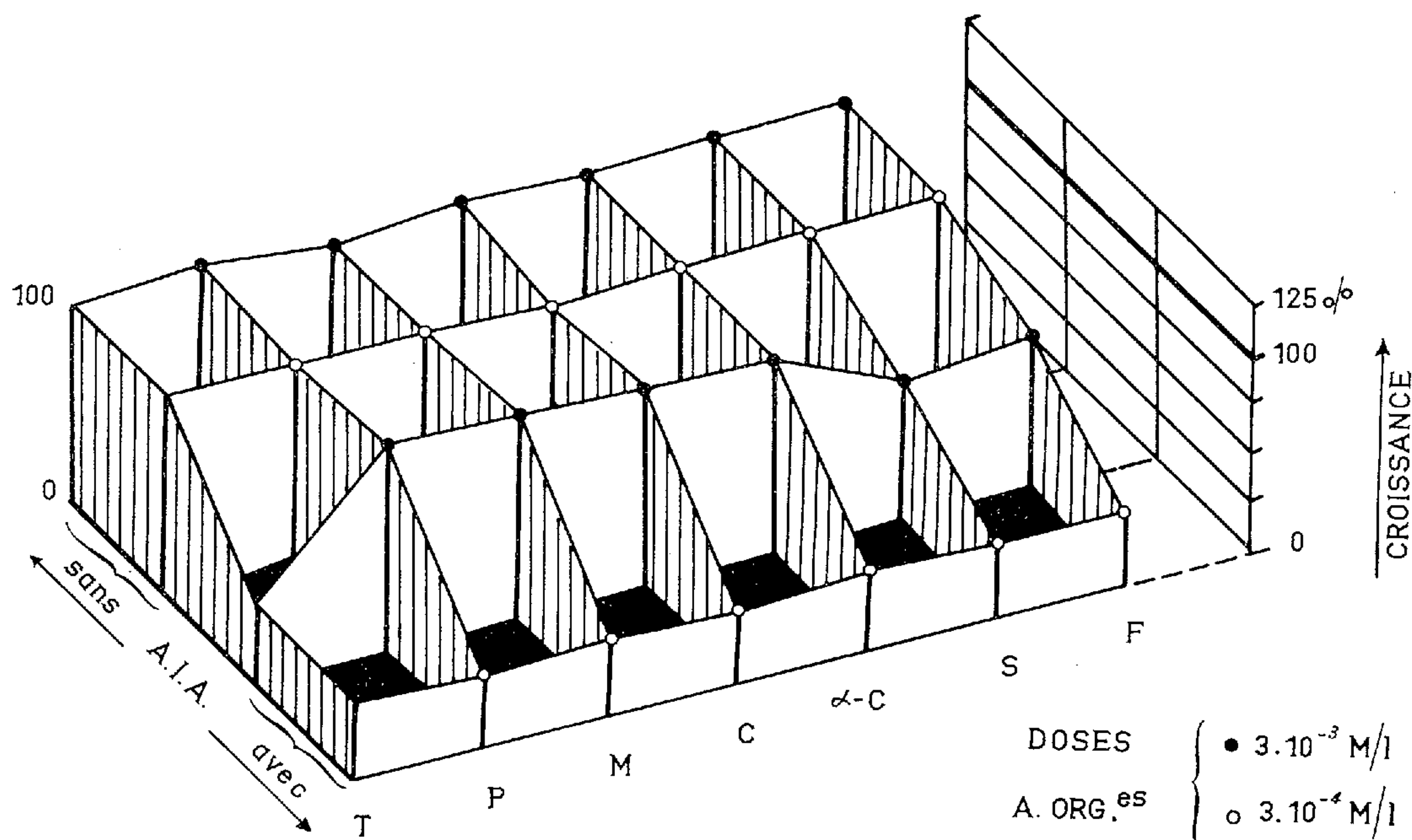
On peut remarquer en considérant les données ci-dessus :

1° aux doses indiquées, aucun des acides organiques expérimenté n'exerce une action nettement significative sur la croissance du test cultivé dans un milieu « minimum »;

2° chacun des acides fourni à l'organisme, en même temps et à la même dose que l'AIA, est également inactif. *Par contre, sous un rapport de concentration dix fois supérieur, ils agissent tous en tant qu'antagonistes de l'action inhibitrice de l'auxine;* en effet, pour cette dose de 3.10^{-3} M/l, les acides pyruvique, citrique, α-cétoglutarique et malique lèvent chacun

entièrement l'inhibition provoquée par l'AIA; les acides succinique et fumarique restituent environ 50 % de la croissance inhibée par l'AIA.

Pour situer la réaction enzymatique éventuellement bloquée par l'AIA, nous pouvons dire que des difficultés accrues surgissent du fait même que, d'une part, tous les acides essayés lèvent l'inhibition, que d'autre part, aucun des acides antérieurement étudiés ([1]) ne s'accumule dans les mycéliums poussant en présence de l'AIA. Si l'on se limite aux données actuellement disponibles, plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Dans l'une



Croissance de *N. galligena* (exprimée en pourcentage de celle du témoin = 100) avec ou sans AIA (série T) et avec divers acides organiques dans les séries : P, pyruvique; M, malique; C, citrique; α — C, α-cétoglutarique; S, succinique; F, fumarique.

d'elles, on peut suggérer un blocage avant la formation de l'acide pyruvique. Mais seront également envisagées d'autres positions suivant que nous admettons ou non chez *N. galligena*, la réversibilité de certaines conversions du cycle de Krebs (α-cétoglutarique-succinique; malique-pyruvique). Par ailleurs, Lewis ([4]) pense que chez *Neurospora*, le schéma → pyruvique ⇌ oxalacétique ⇌ malique ⇌ fumarique ⇌ succinique ⇌ α-cétoglutarique ⇌ glutamique serait concevable. Si de telles possibilités sont prises en considération, un blocage entre acide glutamique vers α-cétoglutarique permettrait d'expliquer l'action antagoniste de tous les acides utilisés. Je signalerai à cette occasion, que F. Nysterakis ([5]) n'a pas réussi à lever l'inhibition de croissance du test due à l'AIA, à l'aide d'acide glutamique et de la glutamine.

Il y aurait donc quelques raisons de supposer que la solution au problème de l'inhibition de croissance du test provoquée par l'AIA, doit être recherchée plutôt en dehors du système cyclique de Krebs, tout en restant probablement en relation avec lui.

Ces considérations mises à part, l'ensemble de ce travail a permis pour le moment de dégager deux points principaux, chez *N. galligena* :

— les acides pyruvique, malique, citrique, α-cétoglutarique, succinique, fumarique se comportent comme « métabolites antiauxines »;

— la levée d'inhibition de croissance par le plus grand nombre des acides du cycle de Krebs, indique fortement qu'un tel cycle pourrait faire partie de son métabolisme normal.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) S. Jerebzoff-Quintin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 727.

(2) K. V. Thimann, *The Biol. Bull.*, 96, 1949, p. 296-306.

(3) S. Quintin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2122.

(4) R. W. Lewis, *Amer. J. Bot.*, 35, n° 1, 1948, p. 292-295.

(5) Communication personnelle.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'excrétion radicellaire phytotoxique et de ses rapports avec le degré de concentration des extraits aqueux des organes aériens de la plante.* Note (*) de M. **Lucien Guyot**, présentée par M. Roger Heim.

Les espèces végétales dont les extraits aqueux de leurs organes aériens sont riches en matières dissoutes témoignent d'une particulière aptitude à une élimination par la voie des racines de substances éventuellement phytotoxiques; *Helleborus fœtidus*, dont les tiges feuillées contiennent 34,5 à 42,8 pour 1000 de principes solubles, est hautement phytotoxique.

Au cours de nos recherches, poursuivies depuis 1950 et portant à ce jour sur 111 espèces végétales (appartenant à 34 familles distinctes), ayant pour but la mise en évidence d'une excrétion radicellaire phytotoxique chez diverses plantes sauvages de la nature et chez certaines plantes cultivées, nous avons reconnu que l'aptitude à un tel phénomène d'excrétion (décelé par l'action physiologique des eaux de lavage de racines) est en rapport avec le degré de concentration des extraits aqueux des organes aériens des végétaux étudiés; les espèces à suc riche en substances dissoutes sont, dans l'ensemble, plus portées à une élimination par la voie des racines de tels ou tels de leurs constituants chimiques (éventuellement phytotoxiques) que celles à suc pauvre.

Dans les données qui suivent, le *degré de concentration des extraits aqueux d'organes utilisés* est exprimé par le poids sec pour 1000 (après évaporation à l'étuve à 105° C jusqu'à poids constant) de l'extrait aqueux

au 1/10e (obtenu par agitation mécanique pendant 1 h, dans dix fois son poids d'eau, de l'organe végétal préalablement desséché et réduit en poudre).

L'*eau de lavage de racines* est obtenue par macération pendant 15 mn, dans dix fois leur poids d'eau, de racines vivantes fraîchement extraites du sol et débarrassées de la terre adhérente; le liquide de macération est ensuite filtré sur papier-filtre.

Espèce excrétrice.	Degré de concentration (organes aériens).	Plante-test.	% relatif de germination.	Indice relatif de croissance.	Effet phytotoxique.
Brachypodium pinnatum	3	Blé	100	108	Nul
Carex glauca	5,5	Radis	95	102	»
Festuca ovina	5,6	Blé	100	98	»
Agropyrum campestre	5,8	Blé	96	105	»
Genista tinctoria	13,8	Lin	102	97	»
Thymus serpyllum	13,9	Blé	100	121	»
Brassica napus (Colza)	18	Blé	100	107	»
		Lin	102	97	»
Trifolium pratense	19	Lin	100	62	Élevé
Cerastium arvense	19,7	Blé	96	111	Nul
		Lin	109	97	»
Papaver rhœas	22	Lin	102	90	Faible
		Radis	58	46	Elevé
Hieracium vulgatum	22,1	Lin	91	35	»
		Radis	83	53	»
Hippocrepis comosa	23	Lin	102	83	Faible
Medicago lupulina	25,1	Lin	100	66	Élevé
Hieracium pilosella	26	Lin	96	82	Assez élevé
Centaurea cyanus	26,7	Lin	89	102	Faible
Anthyllis vulneraria	27,4	Lin	109	107	Nul
Isatis tinctoria	29	Blé	100	58	Élevé
		Lin	100	82	Faible
Chelidonium majus	29,9	Lin	102	88	»
Mercurialis perennis	30,8	Lin	102	85	»
		Colza	106	89	»
Sinapis arvensis	35,7-38,4	Lin	102	65	Élevé
Lepidium draba	39,3	Lin	108	76	»
		Radis	95	60	»
Helleborus fœtidus	34,5-42,8	Lin	0	0	Très élevé
		Colza	5	41	»

Les plantes-tests sont éprouvées, vis-à-vis des propriétés phytotoxiques éventuelles des eaux de lavage de racines, à la fois dans leur *germinabilité* (graines placées sur papier-filtre en boîtes de Petri et arrosées avec l'eau de lavage de racines) et dans le premier *développement* de leurs jeunes plantules (les plantules sont placées sur grillage métallique à la partie supérieure de tubes de Borel contenant l'eau de lavage de racines, dans laquelle plongent les racines des plantules).

La germinabilité est appréciée par estimation du *pour-cent relatif de germination* (comparativement avec un témoin arrosé à l'eau pure).

Le développement est apprécié par estimation de la hauteur moyenne des tigelles et du poids sec moyen des racines, ces deux données composant l'*indice relatif de croissance* qui est chiffré par rapport à la valeur conventionnelle 100 adoptée pour le témoin-eau pure.

L'*Helleborus fœtidus*, qui détient (parmi les végétaux étudiés) la teneur maximale en substances dissoutes dans les extraits aqueux de ses organes aériens, témoigne d'un effet phytotoxique particulièrement élevé; bien qu'elle ne contienne elle-même que 0,15 à 0,8 pour 1000 de matières solubles, l'eau de lavage au 1/10e des racines fraîches de la plante inhibe sévèrement la croissance des jeunes plantules de Blé et de Colza et entrave totalement la germination du Lin et de nombreuses plantes sauvages de la nature (*Centaurea cyanus, Chelidonium majus, Conium maculatum, Digitalis purpurea, Echium vulgare, Geranium dissectum, Hypericum perforatum, Iberis amara, Lychnis githago, Papaver rhœas, Ruta graveolens, Spergula arvensis, Verbascum thapsus*).

L'*Helleborus fœtidus*, plante phytotoxique, est par ailleurs biostatique à l'égard de la plupart des organismes bactériens ou fongiques qui sont les hôtes normaux des terres incultes et des sols cultivés ([1]); on conçoit l'influence perturbatrice et éventuellement dégradatrice que peut exercer ce végétal sur la structure aussi bien du tapis végétal de surface que de la microflore souterraine.

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) L. Guyot, J. Guillemat et J. Montegut, *Ann. des Épiphyties*, 6, 1955, p. 119-163.

(*Laboratoire de Botanique,*
École Nationale d'Agriculture de Grignon.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur la nature de la différence cytoplasmique entre souches s et s^S de* Podospora anserina. Note de Mlle **Janine Schecroun**, présentée par M. Roger Heim.

Dans la descendance du croisement ♀ *s* × ♂ *S*, l'élimination du déterminant cytoplasmique du caractère *s* n'est pas totale : la présence de quelques spores *s* y traduit la persistance rare et aléatoire de ce déterminant. Ce résultat appuie l'hypothèse de la nature particulaire du facteur cytoplasmique *s*.

Les souches *s* et s^S de *P. anserina* portent toutes deux le gène *s* mais diffèrent par leur cytoplasme ([1]). Les relations entre les deux types de souches sont les suivantes : le caractère *s* est régulièrement transformé en s^S dans la descendance du croisement entre souches *s* et *S*; les souches s^S

peuvent réverser vers l'état *s*, soit spontanément mais avec une faible fréquence, soit régulièrement à la suite d'une anastomose, c'est-à-dire d'un contact cytoplasmique, avec une souche *s*, en l'absence de toute migration nucléaire. Nous avons suggéré ([2]) que l'ensemble des faits relatifs à cette réversion pouvait s'interpréter par l'hypothèse de la multiplication, à l'intérieur d'une souche s^S, de particules cytoplasmiques apportées par la souche *s*. C'est la présence de ces particules qui déterminerait la formation d'un barrage avec une souche *S*, c'est-à-dire conférerait le caractère *s*.

Toutefois, aucun des faits rapportés ne fournissait de preuve vraiment convaincante de la nature particulaire du déterminant cytoplasmique en jeu. En dehors de l'observation directe des particules, cette hypothèse ne peut être étayée que par l'existence de discontinuités dans les propriétés des souches *s*. Pour d'autres phénomènes, de telles discontinuités ont été mises en évidence : par exemple, chez *Saccharomyces cerevisiæ*, on trouve des « petites » parmi les bourgeons formés par les « grandes » ([3]) : chez *P. anserina*, on peut isoler des filaments « jeunes » d'un mycélium sénescent ([4]). Mais dans le cas des souches *s*, supposées porteuses de particules, tous les éléments, si petits soient-ils, isolés d'un mycélium *s* ont le caractère *s*. Il faut donc admettre que, s'il y a des particules, elles sont suffisamment nombreuses pour être présentes dans tous les articles mycéliens. On sait cependant que le caractère *s* n'est jamais transmis par les microconidies : en effet, les croisements réciproques $s \times s^S$ donnent une descendance homogène qui suit une hérédité maternelle stricte. Mais ce fait ne permet pas, à lui seul, de préciser la nature du déterminant cytoplasmique du caractère *s*.

Nous avons alors cherché à quel stade du cycle des souches *s* les « particules », supposées très nombreuses, pourraient être plus rares. Nous n'avions, dans ce sens, qu'une indication : on trouve dans la descendance de certains croisements $S \times s$, outre des souches *S* et s^S, quelques souches *s*, mais assez rares pour qu'on les eût jusqu'ici considérées comme résultant de la réversion spontanée de souches s^S. Cependant, si ces rares souches *s* ne provenaient pas, ou pas toutes, de réversions précoces, leur apparition pourrait traduire la persistance, dans certains zygotes, de rares déterminants *s*. Cela reviendrait à supposer que le gène *S* ne provoque pas l'élimination totale des « particules » *s*, mais, par exemple, inhibe seulement leur multiplication : les particules initialement présentes dans l'ascogone se trouveraient diluées dans la masse de cytoplasme formée dans le périthèce et n'auraient plus qu'une très faible chance de se trouver englobées dans une spore de génotype *s*.

Pour vérifier cette interprétation, il fallait, d'une part, montrer que ces rares souches *s* n'étaient pas dues à des réversions précoces, d'autre part, qu'elles ne se formaient que si l'ascogone contenait des « particules »,

c'est-à-dire si la souche ♀ était s. La seule difficulté pour cette étude provient de la rareté des souches s dans la descendance des croisements $S \times s$. Mais l'observation suivante a simplifié le problème : dans un mélange de quelques centaines de spores S et s^S, on peut déceler la présence de spores s, fût-ce d'une seule, si elle germe. En effet, grâce au pouvoir infectant du caractère s, on a presque aussitôt un mélange de filaments S et s. Un tel mélange se traduit macroscopiquement par une zone non pigmentée circulaire autour du semis et la formation de secteurs alternativement S et s séparés par un barrage. Au contraire, en l'absence de spores s, le mélange $S + s^S$ germe en donnant un mycélium homogène et totalement pigmenté. Cette possibilité de détection des spores s dans la masse des spores d'un périthèce permettait donc d'étudier un très grand nombre de spores.

Quatre croisements différents : ♀s × ♂S, ♀S × ♂s, ♀s^S × ♂S et ♀S × ♂s^S ont la même descendance mixte $S + s^S$. Si la présence de souches s y est due à des réversions précoces, ces quatre descendances offrent donc la même probabilité d'en contenir. Le tableau suivant indique les résultats obtenus par cette technique pour chacun des quatre croisements.

Croisement......	I (♀s × ♂S).		II (♀S × ♂s).		III (♀s^S × ♂S).		IV (♀S × ♂s^S).	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
Expérience 1............	55	590	2	572	–	–	–	–
» 2............	24	440	0	371	0	509	0	377
Total.........	79	1030	2	943	0	509	0	377
% de périthèces avec spores s..............	7,5		0.2		0		0	

a. nombre de périthèces contenant des spores s;
b. nombre de périthèces étudiés.

Ce tableau montre une différence tout à fait significative entre le croisement I, d'une part, et les croisements II, III et IV. Dans ceux-ci les fréquences des spores s y sont statistiquement équivalentes et représentent vraisemblablement la fréquence de réversion spontanée des spores s^S dès la germination. Au contraire, dans le croisement I, le seul où la souche ♀ est s, la fréquence des spores s est significativement plus élevée et doit traduire un autre phénomène. Ce résultat permet de conclure que le croisement ♀s × ♂S peut donner naissance à des spores s qui ne résultent pas de la réversion très précoce de souches s^S et sont dues à la persistance rare du déterminant cytoplasmique s.

Les résultats obtenus par cette technique ne permettent pas de savoir si la descendance du croisement I contient deux types de périthèces : les uns contenant de nombreuses spores s, les autres n'en contenant aucune,

ou si la présence de spores *s* dans 7 % seulement des périthèces traduit une probabilité égale et très faible pour tous les périthèces, d'en contenir. Pour préciser ce point, nous avons étudié des asques individuels issus du croisement I : sur 727 asques prélevés dans 48 périthèces, un seul contenait une ou deux spores *s*. Il est donc vraisemblable que tous les périthèces ont une probabilité égale mais très faible de contenir une ou deux spores *s*.

Compte tenu du fait que si l'on sème en masse les spores d'un périthèce toutes ne germent pas, ce qui entraîne une sous-estimation de la fréquence des spores *s*, les résultats fournis par les deux techniques paraissent assez concordants. La faible fréquence (environ 1 sur 700 asques) des spores *s* peut aisément s'expliquer par l'énorme accroissement de masse de cytoplasme qui correspond à la formation de 400 spores en moyenne à partir de la cellule zygotique.

En résumé, nous avons montré qu'un même zygote (♀$s \times$ ♂S) peut donner naissance à la fois à quelques spores *s* (contenant le déterminant cytoplasmique du caractère de barrage avec *S*) et à des spores s^S (dépourvues de ce déterminant). D'autre part, tout se passe comme si l'action de *S*, lors du croisement $S \times s$, consistait seulement à s'opposer à la propagation normale du déterminant *s*.

Il paraît donc possible d'admettre que la différence entre souches *s* et s^S de *P. anserina* consiste en la présence dans les premières, et l'absence dans les secondes, de particules cytoplasmiques responsables du caractère de barrage avec *S*. Le gène *S* inhiberait la multiplication de ces particules dans les cellules ascogènes, ce qui entraînerait leur disparition et la formation des souches s^S.

(1) G. Rizet, *Rev. Cytol. et Biol. Vég.*, 13, 1952, p. 51-91.
(2) J. Schecroun, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1268.
(3) B. Ephrussi, H. Hottinguer et A. M. Chimenes, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 419.
(4) D. Marcou, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 660.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

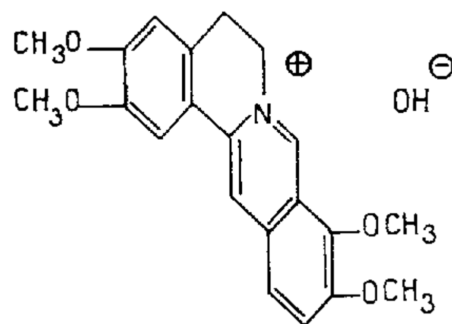
CHIMIE VÉGÉTALE. — *Un alcaloïde berbérinique extrait des écorces d'*Enantia polycarpa (*Anonacée*) *: la palmatine*. Note (*) de MM. **André Buzas, Michsislaw Osowiecki** et **Gilbert Régnier**, présentée par M. René Souèges.

A partir des écorces d'*Enantia polycarpa*, les auteurs ont isolé l'alcaloïde principal : la palmatine $C_{21}H_{23}NO_5$. Ils ont étudié la formation du composé d'addition de sa forme « aldéhydique », avec le chloroforme et en ont établi la structure cyclique.

Il existe en Afrique six espèces connues d'*Enantia* (Anonacées) selon Robyns ([1]) parmi lesquelles l'*Enantia polycarpa* Engler et Diels ([2]) se présente comme un petit arbre originaire de la Côte-d'Ivoire. Son écorce de couleur jaune, amère, est employée par les Indigènes comme substance tinctoriale et en même temps comme médicament dans le traitement des affections ulcéreuses et lépreuses. D'après Daniell ([3]), « ces propriétés seraient dues à la berbérine qu'elle contiendrait en assez grande abondance ».

Si la berbérine a été reconnue comme étant l'alcaloïde principal de ces diverses espèces d'*Enantia*, elle n'a jamais, en fait, été isolée, à notre connaissance.

Nous avons obtenu l'extrait total en épuisant les écorces broyées par l'éthanol à l'ébullition. Après évaporation du solvant et dissolution du résidu dans l'acide acétique glacial, nous avons précipité les résines par dilution avec de l'eau jusqu'à obtention d'une solution acétique à 2 %. Après concentration de la solution à volume réduit et addition d'une solution saturée de chlorure de sodium, nous avons isolé des cristaux jaunes de chlorure de l'alcaloïde. Le passage à la base s'effectue par dissolution des cristaux dans l'isopropanol à l'ébullition et addition d'ammoniaque concentrée : on isole ainsi la palmatine :



sous forme d'aiguilles jaune or, solubles dans l'eau. F 200-201°.

La chromatographie sur papier Whatman dans le mélange BC 20 ([8]) ne révèle qu'une seule tache (R_f 0,63).

Son identité a été établie :

a. par l'analyse centésimale et le point de fusion de ses sels. Picrate : F 223-224°, $C_{27}H_{24}N_4O_{11}$, calculé %, C 55,86; H 4,17; O 30,32; N 9,65; trouvé %, C 56,36; H 4,17; O 29,43; N 9,65. Nitrate : F 237-238° (avec 1,5 H_2O). Perchlorate : F 262-264°;

b. par son produit de réduction par Zn et CH_3COOH : nous avons identifié la *dl*-tétrahydro-7.8.13.14 palmatine, F 147-149°.

Sa structure berbérinique a été confirmée par l'étude spectrale ultraviolette et infrarouge.

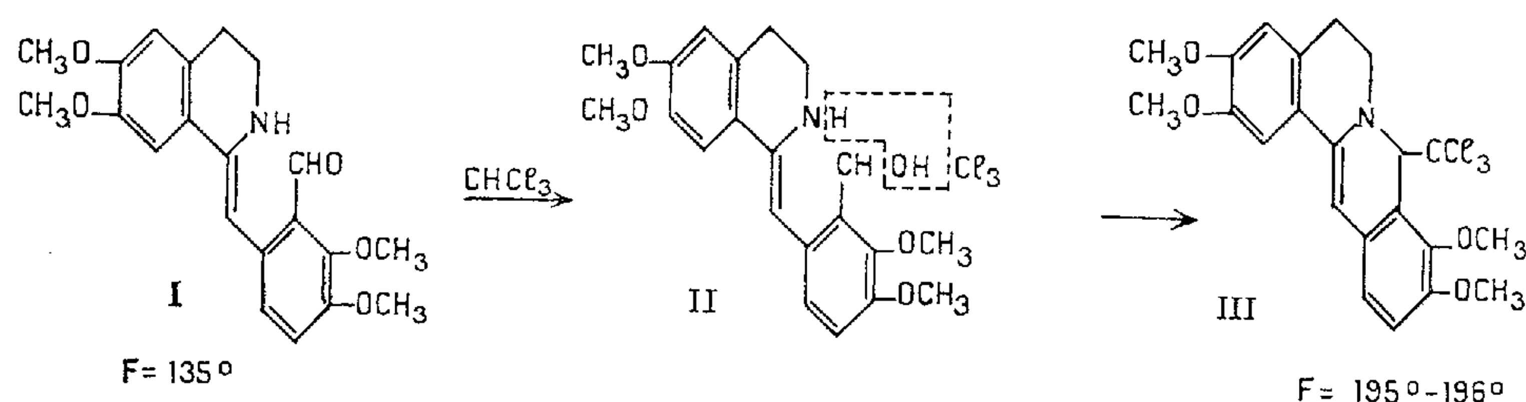
En ultraviolet $\lambda_{max}^{éthanol}$) (sulfate) = 195 mμ (log ε = 2,7); 227 (2,77); 266 (2,78); 347 (2,8); 430 (2,09). Le spectre est presque identique à celui de la berbérine.

En infrarouge : Le spectre du perchlorate (nujol) est en tout point superposable à celui d'un échantillon de référence ([5]).

Nous avons particulièrement étudié la structure du composé d'addition de la pseudo-base de la palmatine, avec le chloroforme : lorsqu'on traite une solution aqueuse de palmatine ou d'un de ses sels, avec l'hydroxyde de sodium, on isole un composé soluble dans l'éther (F 135°) qui est la « forme aldéhyde » ou pseudo-base de la palmatine (I).

La pseudo-base (I) donne, par ébullition dans le chloroforme, un dérivé d'addition (III), comme l'a démontré Gadamer ([6]) pour la berbérine.

Nous admettons sa formation, selon le schéma :



Le dérivé d'addition (III) se présente sous forme de prismes jaune pâle F 195-196° ([7]), insolubles dans l'eau. Par dissolution dans l'acide acétique à l'ébullition, il est facilement transformé en acétate de palmatine. L'analyse centésimale donne pour (III) : $C_{22}H_{22}Cl_3NO_4$, calculé %, C 56,13; H 4,71; O 13,6; N 2,97; Cl 22,59; OCH_3 26,36; trouvé %, C 56,01; H 4,76; O 13,32; N 2,93; Cl 22,90; OCH_3 25,40.

Nous avons confirmé la structure cyclique de (III) par l'examen des spectres ultraviolet et infrarouge.

Le spectre ultraviolet de la base (III) est très semblable à celui du sulfate de palmatine, ce qui est en faveur d'une structure berbérinique.

Le spectre infrarouge de la base (III) montre l'absence des bandes caractéristiques des groupes OH et NH vers 3 360 et 3 200 cm^{-1}, ce qui exclut la possibilité d'une forme (II), du groupe —C=N vers 1625 cm^{-1} et du noyau pyridine vers 1577, 1550 cm^{-1}.

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) W. ROBYNS, *Journées d'agronomie coloniale*, 1933, p. 289-290.

([2]) ENGLER et DIELS, *Monogr. Afrik Planzenfamilien VI Anonaceæ*, 1901, p. 69.

([3]) DANIELL, *Pharm. J.*, 16, 1857, p. 398.

([4]) Les points de fusion ont été pris entre lames et lamelles à la microplatine de Kofler.

([5]) Échantillon fourni par M. A. Resplandy.

([6]) J. GADAMER, *Arch. Pharm.*, 243, 1905, p. 42.

([7]) K. Feist et G. Sandstede (*Arch. Pharm.*, 256, 1918, p. 16) indiquent F 189°.

([8]) BC 20, mélange butanol 80, acide chlorhydrique 20, saturé d'eau.

(*Laboratoires de Recherches,*
31, *rue du Port, Nogent-sur-Marne.*)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Élaboration* in vitro *de substances alcaloïdiques par quelques champignons phytopathogènes.* Note de Mme **Renée Resplandy** et M. **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

La formation de substances alcaloïdiques à partir d'acides aminés dans des cultures *in vitro* de champignons phytopathogènes permet d'envisager l'étude de l'un des modes possibles d'action de ces parasites dans les plantes.

Une infection par un champignon phytopathogène perturbe fréquemment le métabolisme des substances azotées de la plante parasitée. Nous avons pensé que, au moins dans certains cas et pour une part, les symptômes parasitaires pourraient être expliqués par l'action du champignon sur les acides aminés de l'hôte. Non seulement le champignon mobiliserait à son profit une partie des acides aminés, mais il élaborerait aussi, à partir d'eux, des substances interférant dans le métabolisme biochimique de la plante et modifiant son développement normal.

Parmi les conversions biochimiques que peuvent subir les acides aminés, celles pour lesquelles les fonctions amines demeurent inaltérées sont tout particulièrement importantes. En effet, un grand nombre d'amines qui prennent naissance dans les végétaux à partir des acides aminés possèdent une activité physiologique remarquable. Ces substances donnent en général les réactions spécifiques des alcaloïdes. Les propriétés physiologiques des alcaloïdes sur les végétaux sont peu connues; on a cependant montré (1), (2) que la nicotine est susceptible d'agir comme une antiauxine. Il nous a semblé intéressant de rechercher si des amines douées d'une activité physiologique pouvaient être élaborées par des champignons phytopathogènes aux dépens des acides aminés de leurs hôtes.

La recherche et l'isolement de principes actifs azotés susceptibles d'être formés lors d'une infection fongique caractérisée peuvent sembler la voie d'étude la plus directe. Mais, devant les difficultés d'obtention en quantité suffisante de matériel infecté et l'apparition possible dans les extraits de certains composés azotés du support végétal, nous avons adopté la technique consistant à rechercher systématiquement les substances alcaloïdiques formées au cours du développement *in vitro* d'un parasite donné.

Nous avons cultivé, en milieu liquide de composition bien définie, différents champignons phytopathogènes, et, après une durée de culture variable selon le milieu et le champignon utilisés, le liquide nutritif et le mycélium formé sont amenés à sec sous pression réduite; les extraits secs sont épuisés pendant 6 h par l'alcool à 95° dans un appareil de Kumagawa. La présence de substances alcaloïdiques dans les extraits alcooliques est contrôlée au moyen de chromatogrammes révélés avec le réactif de Dragendorff (3).

La coloration caractéristique rouge orangé n'apparaissant nettement que si la teneur des solutions soumises au test est de l'ordre de 1 %, les extraits doivent être fortement concentrés. Les chromatogrammes sont développés avec des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium dont la teneur en sel est réduite pour obtenir des R_f élevés ([4]). Il est, en effet, indispensable de pouvoir au cours d'essais rapides distinguer nettement le spot d'une amine des taches plus ou moins colorées apparaissant quelquefois au point de dépôt de liquides très chargés.

Une série de cultures a été réalisée sur milieu liquide semi-synthétique de Lilly et Barnett ([5]).

Ce milieu a été légèrement modifié suivant les exigences particulières de certains champignons, mais la source d'azote reste toujours unique. Les sources d'azote utilisées ont été : phénylalanine, tyrosine, tryptophane, proline et nitrate d'ammonium.

Les essais ont porté sur huit champignons : n° I : *Alternaria tenuis* (isolé de tomates); n° II : *Botrytis cinerea* (isolé de grains de raisins); n° III : *Corticium salmonicolor* (isolé de rameaux de quinquina); n° IV : *Fusarium moniliforme* (isolé du riz); n° V : *Helminthosporium oryzæ* (isolé du riz); n° VI : *Phytophthora palmivora* (isolé de cabosses de cacaoyer); n° VII : *Sclerotium rolfsii* (isolé de tubercules de manioc); n° VIII : *Verticillium dahliæ* (isolé de cerises de caféier).

L'examen chromatographique a donné les résultats suivants :

	Source azotée.				
Champignon.	Phénylalanine.	Tyrosine.	Tryptophane.	Proline.	Nitrate d'ammonium.
I	+	+	+	+	—
II	+	—	+	?	—
III	+	+	—	—	—
IV	+	?	+	+	—
V	+	—	—	+	—
VI	+	?	+	—	—
VII	+	?	—	—	—
VIII	—	—	—	—	—

Chaque essai a été répété au minimum trois fois. Seuls ont été notés + les résultats nettement positifs.

L'examen de ce tableau semble indiquer que : 1° certains acides aminés paraissent, plus que d'autres, susceptibles de donner, au moins dans nos conditions d'expérience, des substances alcaloïdiques. A cet égard la phénylalanine se place en tête; 2° bien que la spécificité du réactif de Dragendorff ne soit pas absolue, cette première série d'expériences permet d'établir qu'il est hautement probable que l'élaboration d'amines alcaloïdiques à partir d'acides aminés par des champignons phytopathogènes

soit un processus métabolique banal quoique se manifestant avec des intensités très différentes selon les espèces cryptogamiques.

La fréquence et l'intensité avec laquelle l'*Alternaria tenuis* a répondu à nos tests nous ont conduits à effectuer la culture de ce parasite des tomates sur 20 × 100 ml de milieu à la phénylalanine, afin de pouvoir effectuer l'étude chimique des produits élaborés. Après 30 jours de culture, le mycélium formé et le liquide nutritif résiduel ont été séparément amenés à sec. Nous avons vérifié que le milieu nutritif ne contient pas d'alcaloïde. Le mycélium (8,8 g) a été délipoïdé à l'éther de pétrole, extrait par l'éthanol chaud; l'éthanol éliminé, le résidu a été repris par l'eau distillée (80 ml). La solution aqueuse a été filtrée puis alcalinisée et extraite par le chloroforme dans un séparateur continu. Après évaporation du chloroforme et reprise par l'eau distillée (5 ml), nous avons finalement obtenu une solution qui réagit fortement avec le réactif de Dragendorff et donne des précipités amorphes avec l'acide silicotungstique et l'acide picrique.

Cette solution, diluée au 1/10e, s'est montrée sans action sur le développement de graines germées de tomates; mais son application sur fruits provoque l'apparition, dans un délai de 4 à 8 jours, de taches brunâtres comparables à celles accompagnant une attaque d'*Alternaria* sur tomates.

Cette deuxième série d'essais confirme qu'un champignon phytopathogène est capable d'élaborer une substance basique donnant plusieurs des réactions typiques des alcaloïdes et dont l'action physiologique sur certains tissus végétaux ne semble pas négligeable.

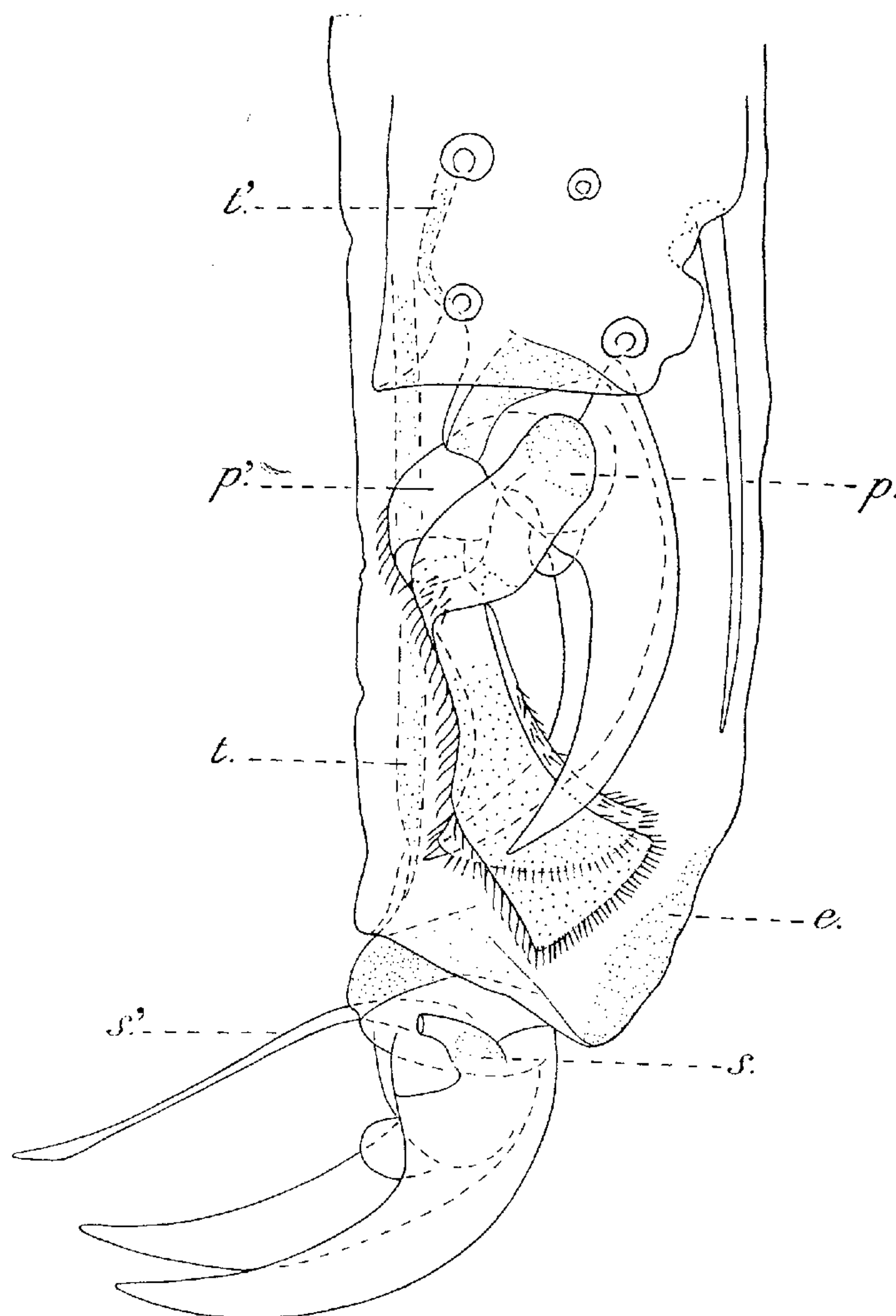
(1) K. Ranshorn, *Flora*, 142, 1955, p. 601.
(2) C. Izard, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2530.
(3) R. Munier et M. Macheboeuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 486.
(4) A. Resplandy, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2527.
(5) V. G. Lilly et H. L. Barnett, *Physiology of the Fungi*, Mc Graw Hill Book Cy, 1951.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire naturelle, et Laboratoire de Phytopathologie de l'ORSTOM, Bondy.*)

ZOOLOGIE. — *Métamorphose des processus télotarsaux d'un Campodéidé (Insecte Diploure) au cours d'une mue postpubérale.* Note de M. **Bruno Condé**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le premier stade postembryonnaire des Campodéidés, découvert chez *Campodea* sp. (1), est une prélarve morphologiquement très différente des larves plus âgées. La larve I, observable à travers l'exuvie prélarvaire, présente d'emblée les caractères essentiels du genre et de l'espèce auxquels elle appartient : répartition des gros phanères (macrochètes) portés par le

tronc et certains appendices, et constitution du télotarse des appendices thoraciques. La suite du développement montre l'apparition des trichobothries antennaires et la perforation des stigmates (larve II), puis la



Parallocampa (*P.*) *spenceri* Silv., ♀ en mue, tarse et télotarse III gauche, face antérieure (× 2100). Les phanères tarsaux de l'exuvie ne sont pas représentés et ceux du stade suivant ne sont indiqués, pour la plupart, que par leur embase.

e, exuvie; *p*, *p'*, *pulvilli* de la griffe antérieure et de la griffe postérieure; *s*, *s'*, processus sétiformes de la griffe antérieure (brisé non loin de sa base) et de la griffe postérieure de l'exuvie; *t*, *t'*, tendons du fléchisseur du télotarse.

différenciation de la papille génitale, la croissance des variants sexuels, l'allongement des cerques et parfois des antennes, et une augmentation progressive de la pilosité, l'animal continuant à muer jusqu'à sa mort.

En étendant l'étude des premiers stades larvaires à bon nombre d'espèces des genres *Campodea* West., *Eutrichocampa* Silv., *Metriocampa* Silv.

et *Lepidocampa* Oudem., j'ai toujours constaté la précocité et la constance des formations télotarsales, ce qui justifie, semble-t-il, l'utilisation que Silvestri en a faite pour établir des coupes génériques ou spécifiques.

Il convient de rappeler que le télotarse des Campodéidés porte, dès la larve I, une paire de griffes paraxiales, un *unguiculus* médian chez le genre *Lepidocampa* et généralement deux processus latéraux, improprement appelés « soies prétarsales », insérés chacun au bord latéro-externe de la base d'une griffe. Sans méconnaître l'existence de formes intermédiaires, ces processus se ramènent à deux types fondamentaux : sétiformes et glabres chez certaines espèces, ils sont laciniés à pubescence sternale, à la manière des *pulvilli* des Diptères, chez d'autres.

Les processus laciniés, inconnus chez les autres Diploures, font sans doute partie de l'héritage commun des Campodéidés, car ils apparaissent dans des lignées éloignées les unes des autres. Réunir sans distinction les espèces porteuses de *pulvilli* conduit par conséquent à la création de genres très artificiels, comme je l'ai montré ailleurs ([2]).

Je viens de faire, sur une ♀ pubère (présence d'ovules mûrs), longue de 4 mm, récoltée par C. L. Remington près de Turlington (Texas), une observation qui appelle maintenant de sérieuses réserves sur la constance des *pulvilli* chez une espèce donnée. Cette ♀ est sur le point de muer et l'on voit très clairement les détails du stade suivant à travers la cuticule exuviale. J'ai constaté ainsi que les processus sétiformes des télotarses de l'exuvie, tous parfaitement typiques, ont fait place à d'énormes *pulvilli* contournés, nullement tératologiques, mais bien conformes à ceux qu'on observe chez certains autres Campodéidés habitant le Sud des États-Unis et le Mexique.

Du point de vue taxonomique, l'exuvie devrait être rangée dans le genre *Podocampa* Silv., dont elle constituerait d'ailleurs une espèce inédite, tandis que l'animal inclus correspond au *Parallocampa* (*P.*) *spenceri* Silv., forme répandue en Louisiane dans la région de Baton Rouge.

Ensuite, on est en droit de considérer le processus sétiforme comme le type généralisé et primitif, auquel peut se substituer, au cours de l'évolution d'une espèce ou simplement de la croissance d'un individu, un processus lacinié beaucoup plus volumineux et plus complexe.

Une telle métamorphose est sans équivalent dans le développement des Diploures et en contradiction avec les observations faites jusqu'ici. Elle me semble d'une portée considérable, même si elle reste l'apanage de quelques espèces, voire de certaines populations d'une espèce donnée. Désormais, l'observateur devra compter avec l'éventualité d'une transformation tardive des processus télotarsaux et recourir, chaque fois qu'il le pourra, à la méthode des élevages. Celle-ci permettra peut-être de

mettre en évidence les fonctions des *pulvilli*, qui sont particulièrement fréquents chez les espèces de régions chaudes et relativement sèches.

(1) B. CONDÉ, *Bull. Soc. ent. Fr.*, 51, 1946, p. 69-71.
(2) B. CONDÉ, *Mém. Mus. nat. Hist. nat.*, S. A., Zoologie, 12, (1955), 1956 p. 1-201.

ZOOLOGIE. — *Phénomènes neuro-sécrétoires et sexualité chez* Eisenia fœtida. Note (*) de Mme **HENRIETTE HERLANT-MEEWIS**, transmise par M. Paul Brien.

L'ablation du collier périœsophagien chez *Eisenia fœtida* en période de ponte détermine l'arrêt de celle-ci par le bloquage des méioses au niveau du tractus génital. En même temps, les caractères sexuels somatiques subissent une régression. Lorsque le système nerveux est complètement régénéré et irrigué, les phénomènes méiotiques reprennent, les caractères sexuels réapparaissent et la ponte recommence.

Nous avons montré précédemment (1) que lorsque des *Eisenia fœtida* sont séparés après l'accouplement, ils peuvent continuer à pondre, pendant plusieurs mois, des œufs fécondés par les spermatozoïdes qu'ils ont accumulés dans leurs réceptacles séminaux lors de l'appariement.

Si l'on opère l'ablation du collier périœsophagien, la taille du ver décroît rapidement et la ponte s'arrête instantanément; elle recommence environ douze semaines après l'opération lorsque les ganglions du collier, complètement régénérés, renferment des cellules neuro-sécrétrices et que leur irrigation sanguine est rétablie. Au cours des trois mois qui séparent l'opération de la ponte, le tractus génital et les caractères sexuels somatiques subissent de profondes modifications.

Le tractus femelle semble le moins affecté : l'ovaire paraît simplement bloqué à l'état où il se trouvait au moment de l'opération. Seuls quelques oocytes parmi les plus développés s'histolysent. S'il existait des œufs dans l'ovisac où s'accomplit leur méiose, celle-ci ne se produit pas, les œufs entrent en dégénérescence, ils ne seront pas pondus.

Les pavillons des oviductes régressent tandis que les conduits eux-mêmes ne paraissent pas affectés.

Au niveau du tractus mâle, les testicules sont également bloqués, ils ne libèrent plus, dans le cœlome, de petits massifs spermatogoniaux. Les spermatogonies ou les spermatocytes de premier ordre qui se trouvaient dans les cavités cœlomiques ou dans les vésicules séminales sont également bloqués à cet état.

Par contre, toutes les cellules qui avaient accompli leur division réductionnelle, c'est-à-dire les spermatocytes de second ordre et les spermatides continuent leur évolution spermatogénétique. Ces phénomènes sont très rapides et deux semaines après l'opération, il ne reste plus, dans le cœlome

et dans les vésicules séminales, que des groupes de gonies et de cytes I, d'une part, et une très grande quantité de spermatozoïdes d'autre part : tous les stades intermédiaires ont disparu. Les spermatozoïdes ainsi formés s'histolysent dans les cavités cœlomiques où ils sont phagocytés par les amœbocytes, ils ne s'agglomèrent pas dans les cils des pavillons des spermiductes comme le font les spermatozoïdes normaux. Les pavillons eux-mêmes sont moins étendus.

Quatre à six semaines après l'opération, les spermatozoïdes ont pratiquement disparu; dans le cœlome et dans les vésicules séminales considérablement réduites de taille, il ne reste plus que des gonies et des cytes I exactement comme chez le jeune *Eisenia* au moment de la puberté. L'opéré se distingue néanmoins du jeune ver par le grand développement des pavillons des spermiductes et par la présence dans ses réceptacles séminaux, de spermatozoïdes qui restent parfaitement vivants tout au long de l'expérience et qui seront capables de féconder les œufs lorsque la ponte recommencera. Vers la 8e ou 9e semaine se déclenche le débloquage, il affecte tout d'abord le testicule qui recommence à débiter de petits amas spermatogoniaux subissant immédiatement leur évolution spermatogénétique. Il apparaît ainsi, tant dans le cœlome que dans les vésicules séminales, des cytes II, des spermatides et des spermatozoïdes qui, cette fois, viennent s'engluer dans les cils du pavillon du spermiducte.

Au niveau de l'ovaire, les oocytes recommencent à croître, ils s'alignent en chapelet à l'extrémité de l'organe puis ils tombent dans l'ovisac où ils subissent leur division réductionnelle. Vers la 11e ou 12e semaine, le tractus est redevenu normal et le ver recommence à pondre.

Pendant que se déroulent ces phénomènes, les organes sexuels somatiques se transforment également.

Au moment de la maturité sexuelle, l'ouverture génitale mâle est fortement tuméfiée et la région clitellaire est caractérisée par l'épaississement de l'épiderme dorsal et par la présence, sur la face ventrale, de tubercules de puberté et de glandes sétigères : tous ces organes sont abondamment pourvus de cellules glandulaires. Après l'opération, tous ces caractères s'estompent rapidement et après quatre semaines l'animal dont la taille a diminué considérablement a repris l'aspect d'un jeune *Eisenia* au moment de la puberté.

Mais ce faciès n'est qu'apparent : en effet, toutes les cellules glandulaires se vident de leur contenu et se tassent mais elles ne reprennent pas le caractère indifférencié qu'elles avaient au moment de la puberté. Les capillaires qui étaient très nombreux dans la ceinture turgescente s'effacent : ils sont vraisemblablement détruits par les nombreux macrophages riches en inclusions pigmentées qui caractérisent le clitellum en réduction.

Dès que la gamétogenèse recommence, les capillaires envahissent à

nouveau la peau, les cellules glandulaires se gonflent de sécrétat et les caractères somatiques redeviennent apparents.

En conclusion, lors de l'ablation du système nerveux céphalique, le tractus génital et les caractères sexuels somatiques subissent une évolution parallèle. Si, comme les expériences de Avel (2) le prouvent, les caractères somatiques sont complètement indépendants des glandes génitales, il doit exister un facteur humoral qui conditionne les uns et les autres dans le même sens.

Nos premières observations (3) tentent à imputer ce rôle à une sécrétion émanant de certaines cellules nerveuses et parvenant aux effecteurs par la voie du système circulatoire à la manière d'une hormone.

D'autre part, les phénomènes trophiques, actuellement à l'étude et sur lesquels Avel insiste également, sont certainement importants; on ignore encore le mécanisme de leur intervention mais ils pourraient conditionner le fonctionnement des systèmes neuro-sécrétoires chez les organismes primitifs dépourvus de glandes endocrines.

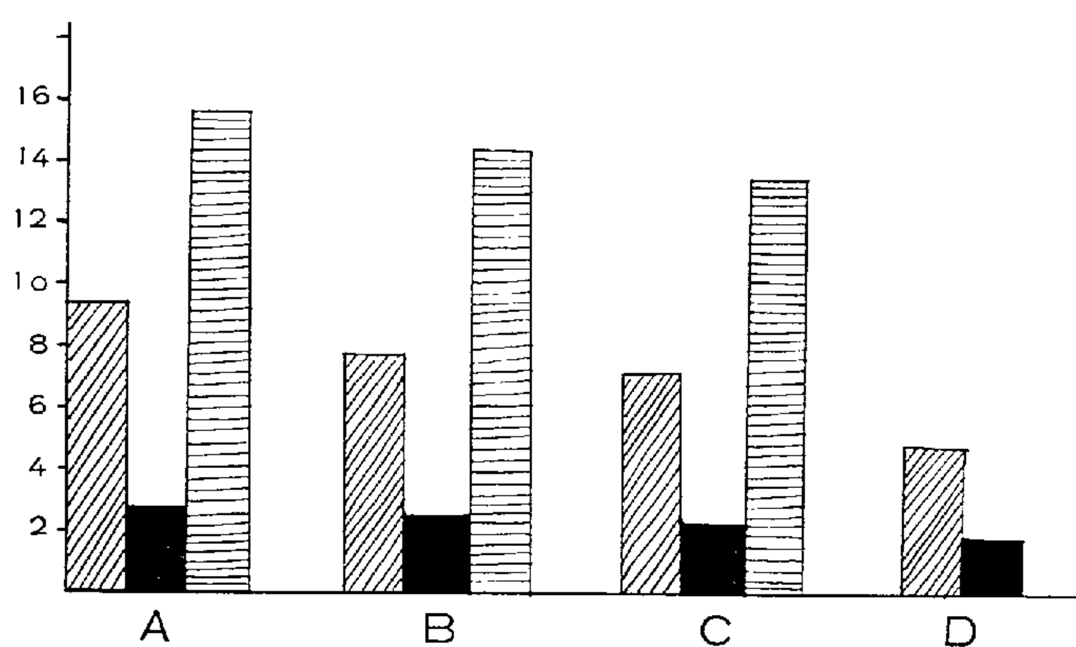
(*) Séance du 23 février 1959.
(1) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 85, 1954, p. 119.
(2) M. Avel, *Bull. Biol. France-Belgique*, 63, 1929, p. 149.
(3) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 87, 1956-1957, p. 151.

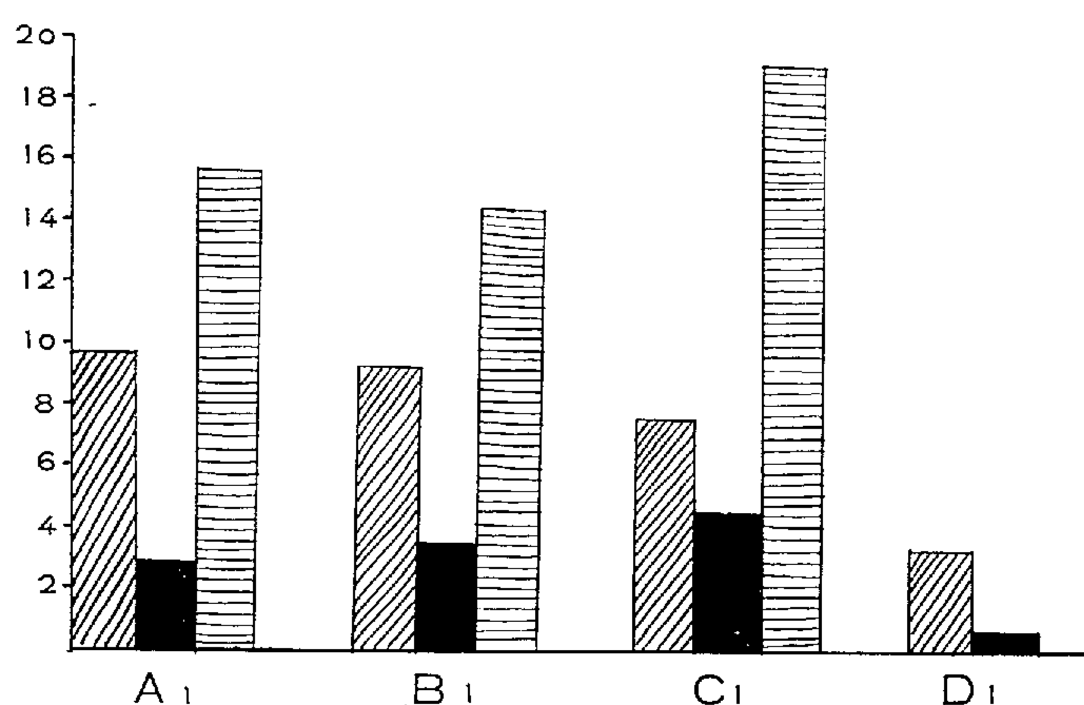
ENTOMOLOGIE. — *Les variations de la pression osmotique des Conifères, facteur déterminant la pénétration des* Scolytidae (*Insectes Coléoptères*). Note de M. **Constantin Chararas**, présentée par M. Pierre P.-Grassé.

Dans une précédente communication, nous avons mis en évidence le rôle attractif exercé à l'égard des *Scolytidae* par les produits extraits des oléorésines et nous avons précisé que cette attractivité s'avère étroitement liée à l'exhalaison des odeurs émises lorsque la plante-hôte se trouve en déséquilibre physiologique.

La sécrétion des résines, considérée autrefois par certains auteurs allemands comme un moyen de défense de l'arbre contre l'attaque des *Scolytidae*, n'est en réalité que la réaction mécanique à un traumatisme; si quelques insectes s'y noient parfois, il s'agit là d'un phénomène accidentel, la sécrétion se manifestant en règle générale après la pénétration des insectes. C'est ainsi que chez l'épicéa, riche en résine, les écoulements apparaissent une dizaine de jours après l'attaque, alors que l'insecte a déjà pratiqué sa galerie et même commencé à pondre; chez le sapin, pauvre en résine, il existe cependant une faible sécrétion et, dans ce cas, l'attaque des branches par *Cryphalus piceae* Ratz. prépare le terrain pour *Pityokteines curvidens* Germ.

Cette double constatation nous a conduit à penser que la sécrétion des résines constitue seulement une étape préliminaire dans le processus de l'installation des Insectes. En effet, les arbres blessés ou mal adaptés à leur milieu exercent toujours une attractivité à l'égard des *Scolytidae*, mais ils ne sont attaqués que si leur déséquilibre physiologique atteint le stade requis par chaque espèce pour sa pénétration.





Les deux graphiques représentent, en ordonnées, les variations de la pression osmotique (en atmosphères), le graphique supérieur chez *Pinus sylvestris* et le graphique inférieur chez *Picea excelsa*; en hachures obliques, pression osmotique de l'écorce, en noir, pression osmotique du bois et en hachures horizontales, pression osmotique des aiguilles.

A, B, C, D, branches de *Pinus sylvestris*. A noter que pour les échantillons A et B, l'extraction du liquide cellulaire a été immédiate; pour les échantillons C et D, elle a été effectuée respectivement au bout de 5 et 44 jours. Les deux derniers échantillons (en particulier D) ont été attaqués par les *Scolytidae*.

A_1, B_1, C_1, D_1, branches de *Picea excelsa*. Extraction immédiate du liquide cellulaire des trois premiers échantillons; extraction au bout de 80 jours pour le dernier.

A signaler la diminution marquée de la pression osmotique de l'écorce et du bois chez D_1, coïncidant avec une attaque importante par les *Scolytidae*.

Or, l'énergie végétative d'un arbre, qui conditionne sa vigueur et sa faculté de résistance aux facteurs défavorables du milieu, se traduit en termes d'osmose, car c'est par osmose que les substances nutritives passent de cellule en cellule jusqu'à l'endoderme, et par osmose également que la sève atteint les tissus chlorophylliens; en conséquence, la mesure de la pression osmotique du liquide cellulaire permet d'apprécier à tout moment l'état physiologique d'un arbre donné et de prévoir ainsi ses possibilités de défense contre les *Scolytidae*.

C'est dans ce but que nous avons entrepris une détermination méthodique de la pression osmotique d'un très grand nombre d'échantillons, avec contrôle des résultats obtenus par la mesure de l'angle de réfraction.

Il en ressort que la pression osmotique varie non seulement en fonction des conditions du milieu (exposition, saison, teneur du sol en matières minérales et glucides solubles), mais aussi selon la réaction de l'arbre aux chocs mécaniques qui modifient les réactions des cellules. Ainsi, en blessant une branche dans la nature, nous avons observé, en même temps qu'une chute de la pression osmotique, un accroissement de la perméabilité des cellules, signe de l'acheminement vers la mort.

D'importantes variations sont à signaler également selon les différents tissus constitutifs. Sur ce point l'analyse comparée de quelques échantillons a fait apparaître une pression osmotique échelonnée respectivement de 7,787 à 9,815 atm pour l'écorce, 2,966 à 5,423 atm pour le bois et 15,823 à 19,192 atm pour les aiguilles. On voit ainsi clairement que la pression osmotique du bois est normalement beaucoup plus faible que celle de l'écorce, elle-même nettement inférieure à celle des aiguilles.

En ce qui concerne les relations entre l'énergie végétative et les *Scolytidae*, les infections expérimentales réalisées sur des branches d'épicéa nous ont montré qu'*Ips typographus* L. attaque en 48 h un échantillon dont la pression osmotique de l'écorce atteint 8 atm et en 7 h seulement lorsque cette même pression ne dépasse pas 5,5 atm; par contre, aucune pénétration n'a lieu si la pression osmotique dépasse 9 atm.

Contrairement à *Ips typographus* L., qui attaque normalement un arbre dont l'écorce est encore bien vivante (8 atm), *Hyllurgops palliatus* Gyll. se rencontre uniquement dans des branches dont la pression osmotique se trouve comprise dans l'étroite limite de 3 à 5 atm, traduisant une nette

perméabilité des cellules, c'est-à-dire la mort prochaine de l'arbre. Il est intéressant de souligner ici que cette distinction vient confirmer et préciser la classification bien connue entre *Scolytidae* primaires et *Scolytidae* secondaires, les premiers attaquant les arbres encore en sève alors que les seconds s'adressent aux arbres morts.

Enfin, nous avons blessé expérimentalement à 30 cm du sol un pin sylvestre dont la vigueur était attestée par une pression osmotique élevée de l'écorce, qui atteignait 13,098 atm à 4 m de la base du tronc; ce traumatisme s'est traduit en quelques jours par une baisse de la pression osmotique à 10,665 atm. De même, nous avons constaté, sur des épicéas coupés depuis deux mois, une chute de la pression osmotique de l'ordre de 4 à 5 atm.

En conclusion, un traumatisme est susceptible de provoquer un déséquilibre physiologique qui fait d'un arbre un milieu propice à l'installation des *Scolytidae*. C'est pourquoi nous pensons pouvoir, au cours de nos recherches ultérieures, provoquer expérimentalement une baisse de la pression osmotique de certains sujets, en vue d'obtenir toute une gamme d'arbres réceptifs où viendront s'installer les populations de *Scolytidae*, ce qui permettra d'envisager leur destruction et la limitation de leur extension.

(Laboratoire de Zoologie de l'Institut National Agronomique.)

CYTOLOGIE. — *L'ultrastructure de* Cryptobia helicis (*Flagellé, Fam. Bodonidæ*). Note (*) de M. **Chandra K. Pyne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Cryptobia helicis Leidy, parasite constant du réceptacle séminal des escargots (*Helix pomatia*, notamment), a été étudié cytologiquement par de nombreux auteurs, notamment par Grassé ([1]), ([2]), Duboscq et Grassé ([3]) et plus récemment par Kozloff ([4]). Nous présentons ici quelques résultats de nos études sur la structure inframicroscopique de ce Protozoaire, effectuées à l'aide du microscope électronique.

Le corps du Protozoaire est couvert d'une pellicule, bien définie et composée de deux couches. La couche extérieure est une membrane fine d'environ 80 Å d'épaisseur. La couche interne est une couche constituée de nombreuses fibrilles, courant parallèlement les unes aux autres (*fig.* 1). Chaque fibrille est tubulaire (environ 250 Å de diamètre) ayant une paroi osmiophile épaisse de 50 Å entourant un espace. La distance d'axe en axe est entre 400 et 500 Å. Le même type de pellicule a été trouvé chez les Flagellés de la Famille des Trypanosomidæ ([5]), ([6]). A propos de leur fonction, nous n'avons aucune indication, mais les fibrilles pelliculaires

pourraient être responsables des contractions du corps qui caractérisent ces Flagellés.

C. helicis est doté de deux flagelles, dont l'un se dirige vers l'avant et est plus court que l'autre qui se dirige vers l'arrière. Le fouet postérieur a toujours été décrit comme se collant au corps de l'animalcule, mais sans l'intermédiaire d'aucune membrane ondulante. Nos études avec le microscope électronique révèlent que le fouet postérieur n'est jamais attaché au plasma mais reste toujours séparé, pourtant très proche de la pellicule. En général, il est logé dans un léger creux du plasma. Les deux fouets ont des fibrilles flagellaires typiques, une paire centrale et neuf paires périphériques. Mais à part ces dix paires de fibrilles, il y a aussi quelques rubans, en général 8, qui sont plus minces que les précédents. On peut les voir très nettement dans une coupe transversale du flagelle (*fig.* 2 et 6). Chaque ruban a environ 70 Å d'épaisseur et 400 à 500 Å de largeur. Dans les coupes horizontales ou obliques, ces rubans donnent aux flagelles un aspect strié (*fig.* 4) et aussi asymétrique, les fibrilles occupant une position excentrique. Les rubans ne continuent pas jusqu'aux extrémités des fouets; ils se terminent un peu avant, de sorte qu'on peut voir des coupes de fouets avec les fibrilles seulement. Les fibrilles et rubans sont inclus dans un matériel assez dense et osmiophile. Nous ne savons pas encore si les rubans que nous avons trouvés ici sont comparables aux mastigonèmes décrits chez quelques autres Flagellés, mais ce n'est pas improbable.

Le noyau se montre comme un corps ayant un contour irrégulier et limité par une membrane mince, bien osmiophile et faite de deux couches distinctes. Les deux couches mesurent chacune environ 70 Å d'épaisseur et sont séparées par un espace de 150 Å de large. Il n'y a aucune indication de pores nucléaires. En vérité, dans la membrane nucléaire des Flagellés on n'a pas trouvé de pores. Dans les Protozoaires, seules les Amibes auraient une membrane nucléaire perforée. La membrane nucléaire des Grégarines, donnée d'abord comme percée, en réalité ne l'est pas, comme l'ont montré Grassé et Théodoridès (1958), car la couche interne, fibreuse et réticulée, est recouverte d'une couche externe continue. Intérieurement à la membrane nucléaire de *C. helicis*, on peut voir une couche épaisse mais irrégulière de grains avec un diamètre moyen de 150 Å. Sous le microscope optique, la membrane nucléaire apparaît comme une couche très épaisse et Feulgen-positive, et nous pensons que cet aspect est dû à cette couche de grains osmiophiles que nous proposons d'appeler membrane nucléaire interne. Des grains de même taille et de même osmiophilie que la membrane nucléaire interne sont également visibles dans le noyau, groupés en un petit nombre d'amas. Ces amas, avec les grains inclus dans un matériel homogène et moins osmiophile, peuvent être les

chromosomes ; mais, sur ce point nous ne sommes pas encore fixé. Le nucléole présente une structure semblable avec des granules inclus dans un matériel homogène, mais les grains sont un peu plus petits et moins osmiophiles (*fig.* 2, 3 et 5).

Le cytoplasme présente une grande diversité de structures. Nous parlerons ici seulement de l'appareil de Golgi et de l'ergastoplasme.

L'appareil de Golgi correspond à l'appareil parabasal et possède très exactement la structure typique en saccules aplatis et petites vacuoles osmiophiles voisines des saccules, comme il a été décrit chez plusieurs Protozoaires par Grassé et ses collaborateurs [7]. Il y a un seul appareil de Golgi qui est remarquablement long, tel que Grassé l'a décrit [2] (*fig.* 1 et 6). Chaque saccule se compose de deux membranes, bien osmiophiles et épaisses d'environ 50 Å chacune, réunies aux extrémités et séparées par un espace de 50 à 200 Å. Le nombre maximum des saccules est de 8 et ils sont séparés les uns des autres par un intervalle de 100 à 300 Å. Chaque saccule peut dépasser 1,5 μ en longueur. Les petites vésicules osmiophiles, dont les dimensions varient beaucoup, sont évidemment formées par un « perlage » périphérique des saccules. Une autre information est très importante ici : l'appareil de Golgi est l'organite cellulaire le plus facilement fixé, et ainsi représente une structure réelle et fondamentale de la cellule, et n'est en aucune manière un artefact de fixation.

L'ergastoplasme, lui aussi, représente une structure typique des Protozoaires, comme l'ont décrit Grassé et Théodoridès [8] dans les Sporozoaires. On observe des membranes doubles, dispersées dans le cytoplasme, parsemées de grains de Palade sur leur surface extérieure. L'épaisseur moyenne des membranes est environ 75 Å, et les grains ont un diamètre moyen de 100 Å.

Les autres organites du cytoplasme seront le sujet d'une Communication ultérieure ainsi que les appareils basaux des flagelles.

EXPLICATION DES PLANCHES.

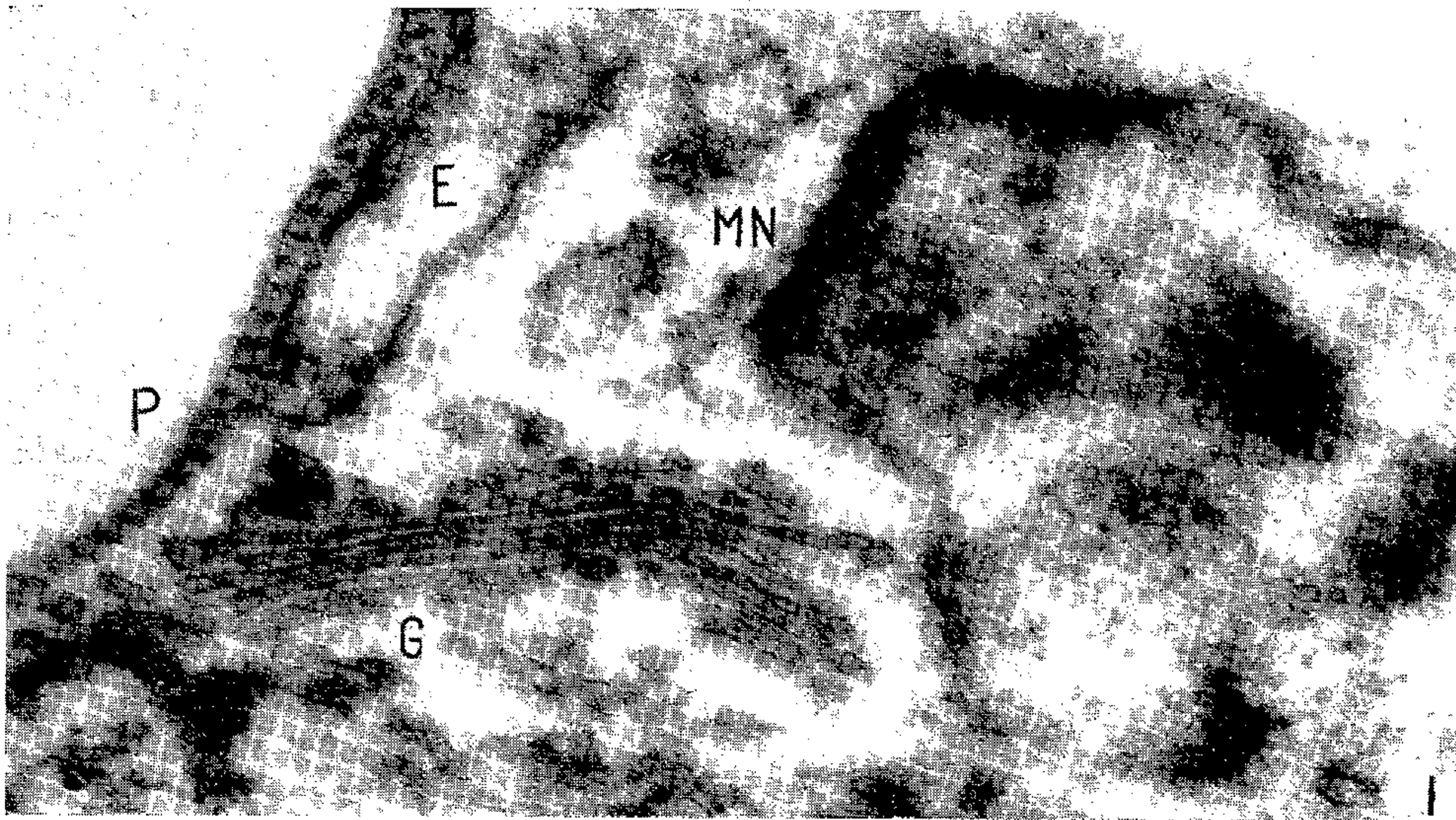
Cryptobia helicis. Fixation par l'acide osmique.

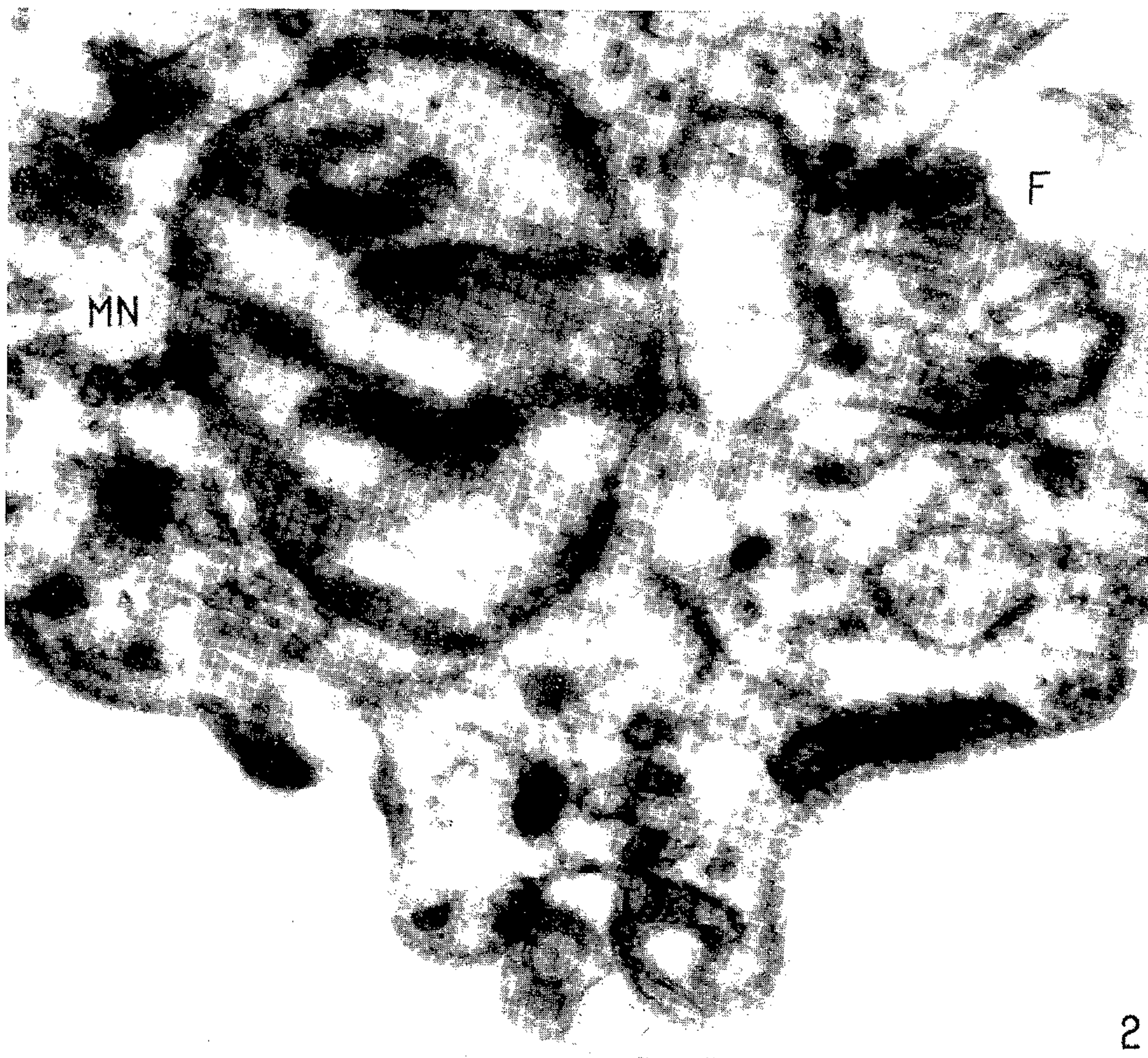
PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe montrant l'appareil de Golgi (G), composé de saccules et de petites vésicules. On observe aussi l'ergastoplasme (E) et la pellicule (P). La membrane nucléaire (MN) est coupée obliquement. Grossissement direct 30 000, grandissement photographique 75 000.

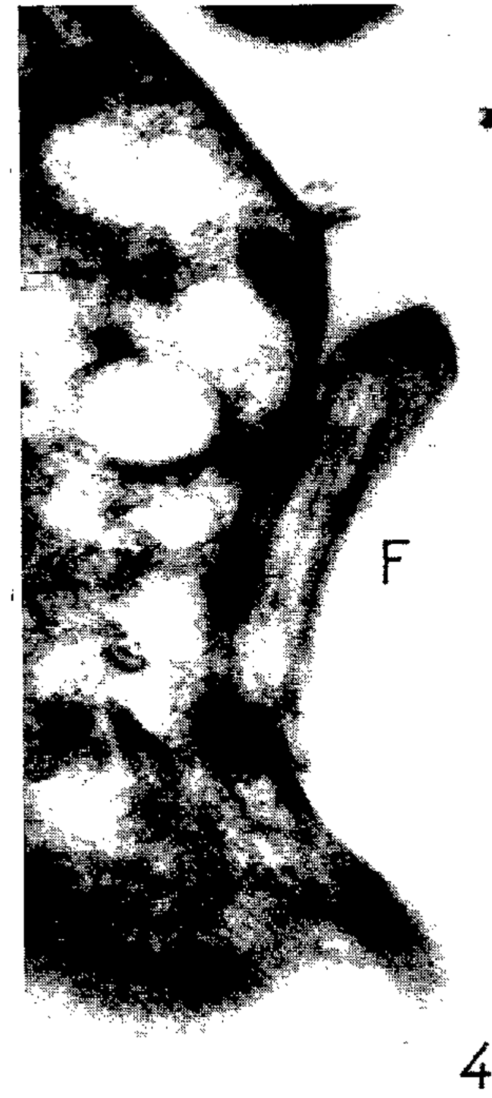
Fig. 2. — La double membrane nucléaire externe (MN) apparaît très nettement ici. Noter aussi, à droite, une coupe transversale d'un flagelle (F) avec deux assortiments de fibrilles et rubans flagellaires inclus dans une membrane commune (dont nous n'avons aucune explication). Grossissement direct 15 000, grandissement photographique 37 500.

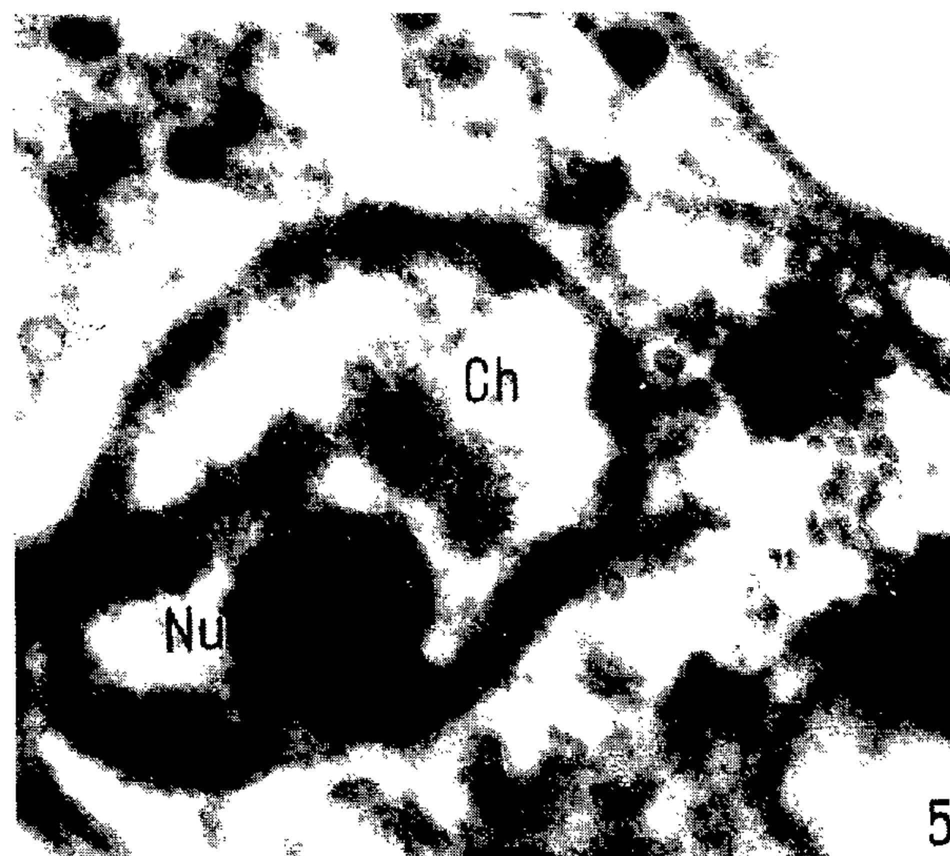
PLANCHE I.






N
F
3


F
4


Ch
Nu
5


G
FP
6

PLANCHE II.

Fig. 3. — Coupe transversale d'un flagelle (F) montrant les fibrilles seules. Le noyau et la pellicule sont aussi visibles. Grossissement direct 12 500, grandissement photographique 31 250.

Fig. 4. — Coupe oblique d'un flagelle (F) où les rubans sont disposés parallèlement les uns aux autres en faisant une spirale autour des fibrilles flagellaires. Grossissement direct 16 000, grandissement photographique 40 000.

Fig. 5. — On remarque dans le noyau le nucléole (Nu) et les chromosomes (Ch) (?). Grossissement direct 15 000, grandissement photographique 37 500.

Fig. 6. — Coupe montrant l'appareil de Golgi (G), les fibrilles pelliculaires (FP), les rubans et fibrilles flagellaires. Grossissement direct 12 500, grandissement photographique 62 500.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) P.-P. GRASSÉ, *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 65, 1926, p. 345-602.
(2) P.-P. GRASSÉ, 64e *Congr. Soc. Sav. Clermont-Ferrand*, 1931, p. 549-551.
(3) O. DUBOSCQ et P.-P. GRASSÉ, *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 73, 1933, p. 381-621.
(4) E. N. KOZLOFF, *J. Morph.*, 83, 1948, p. 253-279.
(5) E. ANDERSON, L. H. SAXE et H. W. BEAMS, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 11-16.
(6) C. K. PYNE, *Exptl. Cell Res.*, 14, 1958, p. 388-397.
(7) P.-P. GRASSÉ et N. CARASSO, *Nature*, 179, 1957, p. 31-33; C. NOIROT-TIMOTHÉE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2847.
(8) P.-P. GRASSÉ et J. THÉODORIDÈS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1352.

(*Laboratoire de Microscopie Électronique Appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET CYTOCHIMIE. — *Dosages cytophotométriques d'acides désoxyribonucléiques dans des fibroblastes et myoblastes traités par le « Myleran » en cultures de tissus.* Note (*) de MM. **EDGARD BAECKELAND**, **MAURICE CHÈVREMONT** et **JACQUES FREDERIC**, présentée par M. Robert Courrier.

Des dosages d'ADN ont été effectués sur des noyaux intercinétiques individuels de cultures traitées vivantes par du « Myleran » pendant des temps plus ou moins longs (de 2 à 12 jours). Le « Myleran » provoque une augmentation progressive du nombre de noyaux à teneur accrue en matériel Feulgen positif (y compris des valeurs octoploïdes, etc.).

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que le « Myleran » (1.4-diméthylsulfonoxybutane) provoque des modifications cytologiques importantes dans des fibroblastes et myoblastes d'embryons de Poulet cultivés *in vitro*. Nous envisagerons ici les résultats préliminaires d'une étude quantitative des acides désoxyribonucléiques (ADN) dans le même matériel (cellules cultivées pendant des temps plus ou moins longs en présence de « Myleran », à des concentrations finales de M/1000 à M/20 000). Certaines hypothèses font supposer que le « Myleran » atteint les ADN par un processus

d'alkylation [(2) à (4)] et que, dans la cellule vivante, cet effet ne se produit que si les chromosomes (ADN) sont à un état particulier (1).

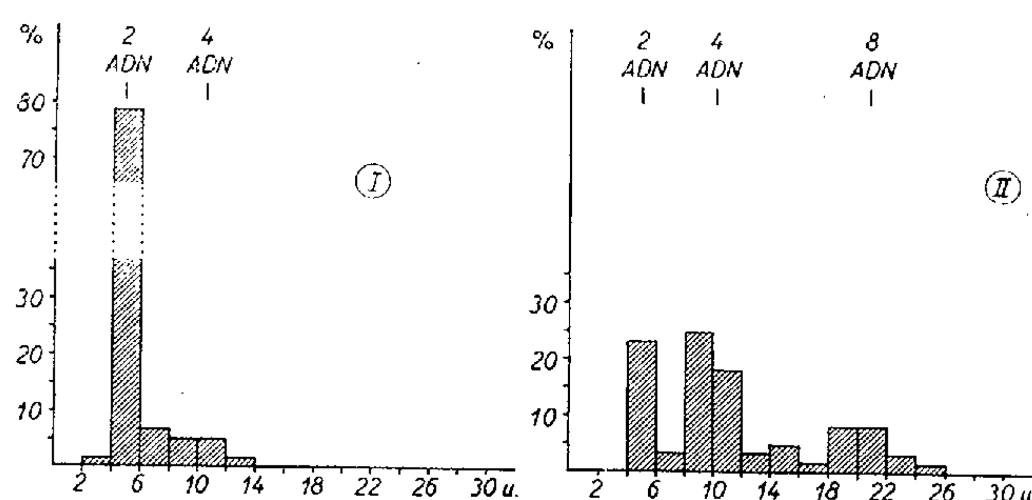
Nous avons dosé par cytophotométrie, après réaction de Feulgen (méthode à une longueur d'onde), les ADN de noyaux intercinétiques individuels, suivant nos techniques habituelles. Ont été mesurés, jusqu'à ce qu'un nombre suffisant soit atteint, les noyaux rencontrés en parcourant radiairement la zone d'émigration des cultures, à l'exclusion de ceux des macrophages et des bourgeons musculaires, éventuellement de cellules dégénérées. Des mesures dont il est question ici, aucune n'a porté sur des cellules à noyaux accessoires ou dont le noyau contient du matériel Feulgen positif inhabituel et repérable comme tel. Nous avons établi l'index mitotique et mesuré l'étendue de la zone d'émigration pour chaque culture où des dosages d'ADN ont été faits. Nous envisagerons successivement les résultats de trois séries d'expériences : cultures n'ayant subi aucun repiquage (âgées de 2 ou 3 jours), cultures « entretenues » (7 jours), cultures transplantées plusieurs fois (10 ou 12 jours).

Dans la *première série*, où le « Myleran » a été ajouté à la concentration finale de M/1000 et qui a été fixée après 70 h, la zone d'émigration des cultures traitées est inférieure d'un tiers à celle des témoins correspondants. Quant à l'index mitotique, il est pratiquement le même dans les cultures traitées et les témoins (respectivement 4 et 5 ‰); il est d'ailleurs bas, chez ces derniers, ce qui est en rapport avec le fait qu'ils sont en fin de croissance. Au point de vue de la teneur en ADN, très peu de noyaux intercinétiques, chez les témoins, contiennent une quantité d'ADN correspondant à une valeur dite « tétraploïde »; en d'autres mots, comme il fallait s'y attendre, peu de noyaux à ce moment ont réalisé ou finissent de réaliser leur synthèse préprophasique d'ADN. Par contre, dans les cultures traitées, près du tiers des noyaux présentent une valeur tétraploïde (19 sur 60 noyaux mesurés). La moyenne diploïde est sensiblement la même dans les cellules traitées et dans les témoins (respectivement 5,1 et 5,0 unités arbitraires).

Dans une *deuxième série* d'expériences, des cultures ont été entretenues pendant 7 jours en présence de « Myleran » M/5 000 (lavage le 3e et le 5e jours, suivi de l'addition d'une petite quantité de milieu neuf, sans aucune transplantation). Dans deux expériences différentes, le pourcentage des valeurs tétraploïdes d'ADN s'élève, pour les cultures traitées, à 62 et 66 %, alors que dans une culture témoin, entretenue de façon analogue mais sans « Myleran », il est de 16 %. Il faut souligner que les valeurs supérieures à la moyenne diploïde se groupent essentiellement en un « pic » dont la moyenne correspond précisément au double de la valeur diploïde (5), c'est-à-dire qu'il s'agit de valeurs de type tétraploïde et non d'une série d'intermédiaires.

Dans les cultures traitées, la valeur diploïde moyenne est du même ordre que dans les témoins (respectivement 5,0 et 4,9). Leur index mitotique est de 2 $^0/_{00}$, pour la première expérience et de 1 $^0/_{00}$ pour la seconde, tandis qu'il s'élève à 5 $^0/_{00}$ pour une culture témoin de celle-ci.

Nous avons également entretenu des cultures en présence de « Myleran » à la concentration de M/20 000. Dans ce cas, le nombre de valeurs tétraploïdes est aussi augmenté (19 %) mais nettement moins qu'avec du « Myleran » à M/5 000, alors qu'après deux jours seulement de culture en présence de « Myleran » à M/20 000, il n'y a aucune augmentation significative du nombre des valeurs tétraploïdes.



Histogrammes montrant les effets du « Myleran » sur la teneur en acides désoxyribonucléiques de noyaux intercinétiques. En abscisses : les quantités d'ADN en unités arbitraires; en ordonnées : la fréquence, en pour-cent des valeurs des différentes classes d'ADN. *A gauche* (I) : culture témoin (âgée de 47 h; fixée et soumise à la réaction de Feulgen en même temps que la culture traitée); nombre de noyaux mesurés : 60. *A droite* (II) : culture traitée par du « Myleran » à M/10 000 pendant 12 jours (fixée 47 h après le quatrième et dernier repiquage); nombre de noyaux mesurés : 61.

Enfin, une *troisième série* de dosages ont été effectués dans des cultures appartenant à des souches, c'est-à-dire transplantées tous les 2 ou 3 jours en milieu neuf. Sauf les témoins, ces cultures sont restées en présence de « Myleran » à M/5 000 ou M/10 000 pendant toute leur croissance (12 jours pour la première expérience, 10 pour la seconde). L'une et l'autre expérience ont fourni des résultats concordants. A titre d'exemple, voici ceux de la première. En ce qui concerne les cellules traitées, la plupart des valeurs d'ADN se répartissent en trois groupes principaux, dont les valeurs moyennes sont approximativement comme deux, quatre et huit (*fig.* 1). Un histogramme de ce type est très particulier et tout à fait inhabituel pour ce matériel cellulaire où, jusqu'ici, aucune valeur octoploïde d'ADN n'avait été signalée. Il faut noter que dans ces mêmes cultures traitées, l'index mitotique est très bas (0 $^0/_{00}$ pour la première expérience, 2 $^0/_{00}$ dans la seconde; dans les témoins correspondants, il est respectivement de 8 et 6 $^0/_{00}$); quant à leur zone d'émigration, elle est très peu étendue.

Le « Myleran » provoque donc une augmentation de la quantité de matériel Feulgen positif dans les noyaux intercinétiques des cellules étudiées. Cet

effet devient de plus en plus marqué avec le temps (augmentation de fréquence des noyaux à valeur tétraploïde; apparition de noyaux à valeur octoploïde et augmentation progressive de leur nombre, etc.). Alors que les valeurs d'ADN supérieures à la valeur diploïde deviennent nombreuses, la fréquence des mitoses est très faible; il y a donc ici une dissociation entre la fréquence des valeurs dites tétraploïdes d'ADN et celle des mitoses. Si la réaction de Feulgen met en évidence des modifications quantitatives des ADN par noyau, elle ne permet évidemment pas de préciser si tout ou partie de ces ADN sont qualitativement normaux ou non.

En admettant que les ADN puissent être lésés par le « Myleran », on peut se demander si, même en présence d'ADN altérés par cette substance, une nouvelle quantité d'ADN ne peut pas être synthétisée à un moment donné (en préparation à une éventuelle mitose subséquente). Nous pouvons jusqu'ici envisager l'hypothèse que cette synthèse d'ADN s'effectuerait non d'après « modèle », mais d'après « plan ».

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) J. Frederic, M. Chevremont et E. Baeckeland, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 000.

(2) R. J. Goldacre, A. Loveless et W. C. J. Ross, *Nature*, 163, 1949, p. 667-669.

(3) W. C. J. Ross, *Advanc. Cancer Res.*, 1, 1953, p. 397-449.

(4) P. Alexander, *Advanc. Cancer Res.*, 2, 1954, p. 2-72.

(5) La valeur tétraploïde moyenne fournie par nos mesures (suffisamment nombreuses pour que le résultat soit statistiquement valable) est sensiblement la même, aux erreurs techniques près, que la moyenne tétraploïde théorique que l'on peut obtenir en doublant le nombre traduisant la valeur diploïde moyenne observée. Pour la première expérience de cette série, la moyenne tétraploïde observée est de 10,1 unités arbitraires et la moyenne tétraploïde calculée de 10,0 (5,0 × 2); pour la seconde expérience, réalisée à un autre moment (notamment la réaction de Feulgen), elles sont respectivement de 8,0 et 8,1 (4,05 × 2).

(*Institut d'Histologie et Centre anticancéreux, Université de Liège.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les effets de la phénazone sur la détermination embryonnaire de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La phénazone ou diméthyl-2.3 phényl-1 pyrazolone-5 exerce des effets végétativisants sur le développement de l'œuf de *Paracentrotus lividus*. Les effets morphologiques observés sont comparables à ceux obtenus avec le lithium. Les interactions entre les molécules de phénazone et les protéines en voie d'élaboration seraient à l'origine de ces effets.

Le lithium exerce de remarquables effets sur la détermination embryonnaire (1), (2). Chez l'Oursin, il induit le déplacement de l'équilibre entre les tendances ectodermiques et entomésodermiques en faveur de ces dernières.

Ce phénomène est connu sous le nom de végétativisation. Récemment, Hörstadius [3] a observé chez l'Oursin la végétativisation de moitiés animales avec le 2.4-dinitrophénol. Cet agent est toutefois peu efficace sur l'œuf entier et le lithium reste pratiquement le seul agent permettant d'obtenir la végétativisation de l'œuf entier d'oursin.

Il nous a paru intéressant d'examiner la possibilité d'obtenir la végétativisation par d'autres méthodes.

L'orientation de nos recherches s'est faite à partir des données expérimentales suivantes : on sait que l'animalisation exprime le déplacement de l'équilibre entre les tendances entomésodermiques et ectodermiques en faveur de ces dernières. Ce phénomène peut être très facilement obtenu en traitant les œufs par les ions zinc [4] ou différents dérivés sulfoniques [5], [6], [7]. Or tous ces agents présentent une affinité pour les groupes basiques des protéines et notamment pour les restes imidazoles des chaînes protéiques. Leur effet sur le développement peut, en première analyse, être mis en rapport avec cette propriété. Ces observations et les considérations qu'on en peut tirer nous ont incité à examiner les effets de dérivés à noyau imidazole sur le développement embryonnaire. Les dérivés de l'imidazole ou diazole-1.3 étudiés s'étant montrés toxiques, nous avons examiné les dérivés de la série des diazoles-1.2. La première substance étudiée est une pyrazolone substituée, la phénazone ou diméthyl-2.3 phényl-1 pyrazolone-5. Elle s'est montrée remarquablement active en induisant la végétativisation des œufs entiers de *Paracentrotus lividus*. Les concentrations efficaces sont 0,0275, 0,0250 et 0,0225 M pour des traitements de 18 à 20 h à la température de 19 à 20° C. A la concentration 0,0300 M, il est encore possible d'obtenir la végétativisation, mais la durée du traitement doit être diminuée. D'autre part, beaucoup d'embryons n'atteignent pas le stade blastula. Les concentrations plus fortes sont toxiques et le développement est arrêté au cours de la segmentation et cela d'autant plus tôt que la concentration est plus élevée. Aux concentrations inférieures à 0,0225 M l'activité de la phénazone diminue rapidement.

Il y a lieu de distinguer entre les effets d'un traitement permanent et ceux d'un traitement temporaire.

Traités de façon permanente dans les solutions à la concentration 0,0275 M les embryons atteignent le stade blastula, mais ne le dépassent pas. La gastrulation est ébauchée aux concentrations 0,0250 et 0,0200 M mais elle ne progresse pas. Il faut utiliser des dilutions beaucoup plus grandes, de l'ordre de 0,0100 M pour obtenir le développement de petits plutei. Nous ferons remarquer que la végétativisation ne se manifeste pas dans ces conditions dans les cultures permanentes.

Examinons maintenant les effets d'un traitement temporaire. A cet effet les œufs sont mis 30 mn après la fécondation dans la solution de

phénazone dans l'eau de mer (0,0275 à 0,0225 M). Après 18 à 20 h de culture ils sont recueillis et lavés plusieurs fois à l'eau de mer avant d'être reportés dans l'eau de mer normale où les embryons se développent en présentant les aspects caractéristiques de la végétativisation. Les embryons provenant d'une même femelle présentent le plus souvent divers degrés de végétativisation. Ces différences sont d'autant plus accentuées que la concentration de phénazone est plus faible et la durée du traitement plus courte. D'une façon générale, si l'on compare deux cultures d'embryons provenant d'une même femelle et traitées, l'une par la phénazone et l'autre par le chlorure de lithium, on constate que les effets du chlorure de lithium sont plus homogènes.

Dans les mêmes conditions de traitement, la phénazone est active aux concentrations 0,0275 à 0,0225 M et le chlorure de lithium aux concentrations 0,0260 à 0,0130 M. La gamme des concentrations actives du chlorure de lithium est ainsi plus étendue que celle de la phénazone. Si l'on ajoute que l'homogénéité des effets végétativisants apparaît plus grande avec le chlorure de lithium, on peut en déduire que l'efficacité du chlorure de lithium est légèrement supérieure à celle de la phénazone.

L'étude des différents dérivés de la pyrazolone et des substances apparentées peut amener à mettre en évidence des agents plus actifs que la phénazone. Des observations préliminaires effectuées avec l'amino-4 phénazone et la diméthylamino-4 phénazone indiquent que cette étude peut se révéler fructueuse, pour préciser les relations entre la structure moléculaire et l'activité.

Les embryons traités par la phénazone présentent une particularité très intéressante, commune avec ceux traités par le chlorure de lithium. Il s'agit de leur faculté d'adhérer l'un à l'autre en formant des groupes pouvant compter jusqu'à dix embryons. Ce phénomène s'observe à la suite de contacts accidentels entre embryons; la fréquence des contacts peut d'ailleurs être augmentée en rassemblant les embryons par centrifugation. Il peut s'agir d'une simple adhérence de surface, mais fréquemment le phénomène s'accompagne de la coalescence des blastocèles. Les embryons adhèrent toujours entre eux par leur région végétative. Ce phénomène s'obtient plus aisément avec les embryons fortement végétativisés. On l'observe au même degré avec la phénazone et le chlorure de lithium. Il constitue une indication intéressante sur les relations existant entre la différenciation cellulaire et les propriétés des surfaces cellulaires. Les modifications d'adhérence entre les cellules jouent également un rôle important au cours de la gastrulation. Le lithium et la phénazone pourraient ainsi servir à l'étude de ces phénomènes.

En possession de deux méthodes efficaces permettant de provoquer la végétativisation, nous pouvons maintenant envisager leur étude comparée,

afin d'élucider le mode d'action des agents utilisés. Certains rapprochements peuvent déjà être tentés. En ce qui concerne le lithium, nous avons émis l'idée, au cours de recherches antérieures sur les Amphibiens, d'une action directe de cet agent sur le système particulaire cellulaire ([8]). Chez l'Oursin le lithium agirait sur la genèse des mitochondries ([9]). L'emploi des différents inhibiteurs de la glycolyse et de la respiration n'ayant pas permis d'observer des phénomènes nets de végétativisation, nous avions conclu que le lithium agit initialement sur les particules dont il lèse les structures et que les modifications morphologiques et métaboliques résultent de cette action primaire du lithium ([10]). En ce qui concerne la phénazone, les hypothèses de travail suivantes peuvent être présentées. La phénazone agirait, soit directement, soit indirectement par ses produits de transformation sous l'influence du métabolisme embryonnaire. L'emploi de concentrations relativement élevées plaide toutefois en faveur d'une action de la molécule de phénazone non transformée. Comme pour le lithium, il est possible d'envisager une action de la phénazone sur les ultrastructures cellulaires. On peut concevoir que la phénazone en se combinant de façon plus ou moins stable à certaines protéines clefs en voie d'élaboration, en perturbe la configuration, détournant ainsi la différenciation embryonnaire de son cours normal.

([1]) C. Herbst, *Z. wiss. Zool.*, 55, 1892, p. 446-518.
([2]) P. E. Lindahl, *Acta Zoologica*, 17, 1936, p. 179-365.
([3]) S. Horstadius, *J. Embryol. exp. Morphol.*, 1, 1953, p. 327-348.
([4]) R. Lallier, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 75-102.
([5]) R. Lallier, *Exp. Cell Res.*, 9, 1955, p. 232-240.
([6]) R. Lallier, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 30, 1957, p. 185-209.
([7]) R. Lallier, *Arch. Biol.*, 69, 1958, p. 497-517.
([8]) R. Lallier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 451-457.
([9]) T. Gustafson, *Nitrogen metabolism, enzymic activity, and mitochondrial distribution in relation to differentiation in the Sea Urchin egg*, 1952, Uppsala, Almqvist et Wiksells Boktryckeri.
([10]) R. Lallier, *J. Embryol. exp. Morphol.*, 2, 1954, p. 323-339.

PHYSIOLOGIE. — *Des conditions expérimentales pour l'étude du mode d'action du lactose.* Note de M. **Paul Fournier** et Mlle **Yvonne Dupuis**, présentée par M. Robert Courrier.

De jeunes rats qui reçoivent un régime normalement pourvu en calcium réagissent à l'ingestion de lactose par une forte exaltation des échanges et de la rétention calciques. Cet effet s'observe très régulièrement si les rats ont été soumis, au préalable, à un régime déficient en calcium.

Pendant l'allaitement, la Ratte présente un bilan calcique déficitaire auquel correspond une résorption des os. L'ingestion de lait permet à

cet animal d'équilibrer ses échanges calciques et de prévenir les résorptions osseuses. C'est au lactose qu'il faut rapporter cet effet protecteur du lait à l'égard du squelette ([1]). Ces travaux, réalisés en 1953, ont été confirmés par Comar et ses collaborateurs à l'aide de ^{45}Ca, ces auteurs montrant successivement que le calcium du lait est particulièrement bien utilisé ([2]) et que le lactose est très actif sur la rétention calcique ([3]).

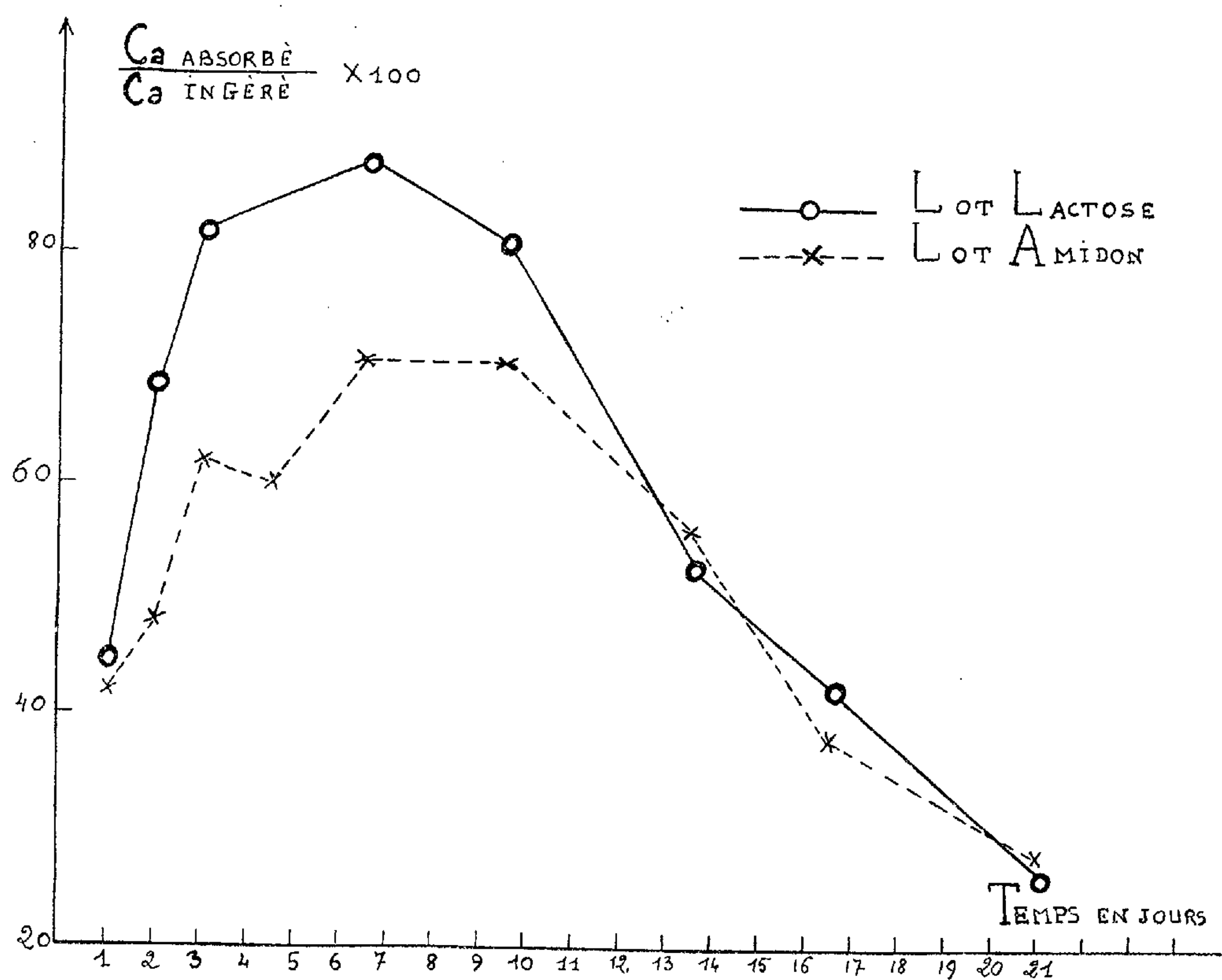
L'interdépendance de la mère et de sa portée rend peu propice l'emploi de la ratte allaitante pour l'étude du mécanisme de l'action du lactose sur les échanges calciques. D'un usage beaucoup plus aisé, le jeune Rat a permis à l'un de nous de montrer que non seulement l'ingestion de lactose, mais aussi celle de nombreux autres composés, dits « composés de structure », provoque une intensification des échanges calciques ([4]). Cependant ces nombreuses expériences, toutes réalisées au moyen de rats d'environ un mois, ont fourni des résultats inconstants. Si les rattes ont reçu dans les périodes de gestation et de lactation le régime d'élevage de L. Randoin et J. Causeret ([5]), régime supplémenté avec des carottes, leurs petits croissent lentement et réagissent presque toujours à l'introduction de lactose dans le régime d'expérience par une forte exaltation des échanges calciques. Si, pendant ces mêmes périodes de gestation et de lactation, la ration d'élevage des mères a été supplémentée, en plus des carottes, avec du foie de bœuf et de l'huile de foie de morue, les petits croissent rapidement, mais la présence de lactose dans leur régime influence leurs échanges calciques de façon très irrégulière.

L'administration de lactose à de jeunes rats dont le régime est déséquilibré par défaut de calcium tend à prévenir l'apparition des troubles de la morphologie de l'os qui résulteraient de ce déséquilibre ([6]). Nous avons alors pensé que la réalisation d'un certain degré de carence calcique offrirait, par l'égalisation de l'état initial des animaux, de bonnes conditions pour l'étude des modalités de l'action du lactose.

Conditions expérimentales. — Pendant une première période de 18 jours, 16 rats albinos âgés d'environ un mois, pesant de 45 à 55 g, reçoivent un régime O déficient en calcium (50 mg pour 100 g). La composition centésimale de ce régime est la suivante : amidon, 72; caséine, 15; huile d'arachide, 8; levure sèche, 3; mélange salin, 1,5; TiO_2, 0,5. Le mélange salin dérive de celui de Hubbel et coll. ([7]) par suppression de CO_3Ca. Chaque rat reçoit aussi 10 U. I. d'axérophtol par jour.

Dans une deuxième période, les rats sont répartis en deux lots de huit animaux. Ceux du premier lot, dit lot amidon, reçoivent un régime qui ne diffère du régime O décrit précédemment que par la substitution de 1,5 % de CO_3Ca à une proportion équivalente d'amidon. Pour le régime des rats du deuxième lot (lot lactose), la substitution porte à la fois sur 1,5 % de CO_3Ca et 12 % de lactose.

Dès l'administration de ces deux régimes, chaque animal est mis à demeure dans un dispositif qui permet une récolte séparée des urines et des fèces. Le calcium contenu dans les excréments est dosé sur des échantillons successifs recueillis pendant un ou deux jours consécutifs.



Résultats. — Les valeurs relatives à l'absorption, à l'excrétion urinaire et à la rétention du calcium dans différents temps de l'expérience sont

Calcium en milligrammes par rat et par jour.

Temps de l'expérience.	Absorption		Excrétion urinaire		Rétention	
	amidon.	lactose.	amidon.	lactose.	amidon.	lactose.
1er jour	20,8	20,2	1,5	3,2	19,3	17
2e »	24	34,5	1,3	5,4	22,7	29,1
3e »	31	41,3	3,5	5,3	27,5	36
4e et 5e »	30	41,6	1,8	2,6	28,2	39
6e et 7e »	35,8	44	1,4	3,8	34,4	40,2
9e et 10e »	35,5	40,5	1,5	2,6	34	37,9
13e et 14e »	28	26,5	1,5	2,2	26,5	24,3
16e et 17e »	20,7	23	1,3	2,4	19,4	20,6

groupées dans un tableau. Chaque nombre est la moyenne arithmétique

des valeurs fournies par tous les animaux d'un même lot. Les lots sont désignés sous les noms « amidon » et « lactose ». L'examen de ces valeurs montre, pour chaque lot, une évolution régulière des échanges calciques. Pendant les premiers jours, les animaux absorbent et retiennent chaque jour de plus en plus de calcium. Puis l'absorption et la rétention calciques décroissent progressivement. La présence de lactose dans le régime a pour effet d'accroître l'intensité de ces phénomènes : en dépit d'une élimination urinaire accrue, l'absorption intestinale croît si fortement que la rétention calcique est augmentée. Et c'est lorsque les échanges calciques augmentent le plus rapidement que l'effet du lactose se manifeste par un accroissement maximum de l'absorption et de la rétention. Un graphique représente les fluctuations du coefficient d'absorption du calcium en fonction de la durée de l'expérience.

Deux autres expériences, réalisées selon le même protocole, ont montré que le test décrit est suffisamment précis et fidèle pour servir à l'étude du mécanisme de l'action du lactose sur l'utilisation du calcium.

(1) P. Fournier, H. Susbielle et A. Bourdeau, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 723.
(2) C. Comar, *Proc. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atom. Ener.*, 12, 1956, p. 245.
(3) R. Wasserman, C. Comar et M. Nold, *J. Nutr.*, 59, 1956, p. 371.
(4) P. Fournier, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 182.
(5) L. Randoin et J. Causeret, *Bull. Soc. Sc. Hyg. Alim.*, 35, 1947, p. 14.
(6) Y. Dupuis et P. Fournier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2451.
(7) R. Huhhel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition,*
16, *rue de l'Estrapade, Paris,* 5e.)

BIOLOGIE. — *Sur le rôle des facteurs alimentaires dans le déterminisme de la diapause larvaire chez* Grapholitha molesta *Busck* (*Insecte Lépidoptère*). Note (*) de M. **Roger Roehrich**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans des conditions de température et de photopériodisme favorables au développement continu de l'Insecte, les chenilles de *G. molesta* Busck nourries de pousses de Pêcher se chrysalident alors qu'une proportion élevée des chenilles nourries de fruits entre en diapause larvaire.

Étudiant les causes de l'entrée en diapause des chenilles de *Grapholitha molesta* Busck, Dickson (1) a montré le rôle déterminant du photopériodisme et de la température. Or, en élevant cet insecte dans des conditions reconnues favorables au développement continu par cet auteur (température constante de 26° C, hygrométrie supérieure à 80 %, éclairage constant), nous avons cependant obtenu parmi les chenilles nourries sur fruits, un important pourcentage de diapausants.

Il est nécessaire de préciser les points suivants :

a. L'absence de diapausants en juillet-août chez les chenilles nourries de pousses de Pêcher s'observe aussi bien avec des pousses tendres qu'avec des pousses lignifiées.

b. Il n'y a aucune différence dans les pourcentages de diapause des chenilles nourries au moyen de Pêches vertes ou de Pêches mûres.

TABLEAU I.

Pourcentage de diapause à température et éclairement constant.

Date d'éclosion.	Aliment.			
	Pousses de Pêcher.	Pommes.	Pêches.	Poires.
Juillet	0	82	72	83
Août	0	68	63	40
Septembre	12	64	–	53
Octobre	20	90	–	–

c. En ce qui concerne les élevages sur Poire, il n'a pu être tenu compte que des fruits approchant de leur maturité, la Chenille vivant difficilement dans les fruits verts.

d. Nourries sur Pomme, la tendance des chenilles à la diapause est plus faible lorsque les fruits approchent de leur maturité (43 % au lieu de 84 %).

e. Des chenilles restées 12 jours sous l'épiderme des fruits ont la même tendance à la diapause que celles qui ont pénétré plus en profondeur dans les premiers jours de la vie larvaire.

f. Des chenilles nourries sur Pomme pendant 3 à 6 jours, puis sur pousses de Pêcher, ont la même tendance à la diapause que celles nourries sur pousses depuis leur éclosion. Dans le cas contraire, si elles ont commencé leur développement sur pousses, la tendance à la diapause est intermédiaire (49 %) entre celle observée sur Pommes (67 %) et sur pousses (21 %).

Nous pensons avoir ainsi mis en évidence le rôle de l'alimentation dans le déterminisme de la diapause chez *G. molesta.* Le déclenchement de la diapause ne paraît pas s'expliquer par un régime insuffisant : les chenilles se développent en effet fort bien sur Pommes, et leur mortalité (31 %) n'est pas beaucoup plus élevée que sur pousses tendres (23 %). Par ailleurs, si la durée du stade est plus longue (16-18 jours au lieu de 11-12), l'accroissement de poids est plus important. Il ne s'agit donc pas d'une disette alimentaire mais bien d'une action spécifique concernant la nature de la nourriture, et analogue à celle observée par Grison ([2]), sur *Euproctis phæorrheæ* L. qui, nourri avec du feuillage en croissance active, ne présente pas de diapause.

Remarquons enfin que dans les conditions naturelles, l'action de la

nourriture sur la diapause se trouve masquée en grande partie par l'influence du photopériodisme. En effet, *G. molesta* se nourrit de Poires et de Pommes, en automne seulement, c'est-à-dire lorsque la durée de la nuit est assez longue pour déclencher de toutes façons la diapause.

Dans les vergers de Pêchers cependant, les chenilles nourries de fruits peuvent ainsi entrer prématurément en hibernation : la constitution d'une population hibernante notable devient alors possible. Dans le cas contraire, si le photopériodisme agissait seul, l'absence de ressources alimentaires suffisantes à ce moment, l'aurait rendue très aléatoire. L'influence de l'alimentation sur l'entrée en diapause peut donc être directement responsable du maintien de l'espèce d'une année à l'autre.

(*) Séance du 23 février 1959.
(1) *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 42, 1949, p. 311-337.
(2) *Comptes rendus*, 228, 1947, p. 428.

(*Station de Zoologie agricole du Sud-Ouest, Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

BIOLOGIE. — *La cæcotrophie chez le Castor du Rhône* (Castor fiber). Note de M. **Paul-Bernard Richard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La *cæcotrophie* ou coprophagie trophique est un prolongement de l'alimentation, une sorte de rumination tardive des produits de la première digestion : l'animal réingurgite ses « excréments », après un premier passage dans le tube digestif. Le terme de « cæcotrophie », qu'on doit à Harder (1), fait allusion au fait que la composition chimique des pseudo-crottes (ou cæcotrophes) est la même que celle du contenu cæcal.

Loin d'être une aberration du comportement, comme l'est normalement une coprophagie, elle est très fréquente, voire tout à fait normale chez les Rongeurs. On l'a observée depuis longtemps (Morot, 1882) et on la connaît chez une dizaine de Rongeurs, sans parler des Lagomorphes.

A cette liste je peux aujourd'hui ajouter le Castor, chez qui j'observe le processus régulièrement depuis quelques années. Il possède d'ailleurs, comme les Rongeurs pratiquant la cæcotrophie, un cæcum très vaste, plus grand que l'estomac.

Chez le Castor, la cæcotrophie se pratique au cours de la matinée. Elle commence environ au lever du Soleil et se poursuit durant 2 ou 3 h. Elle coïncide en effet, avec le premier sommeil de l'animal, le plus profond et le plus indispensable. On peut facilement rendre actif le Castor à tout autre moment de son sommeil diurne (l'animal est de mœurs franchement nocturnes), mais il répugne beaucoup à se déranger pendant son premier

sommeil, car il le consacre à la cæcotrophie, complément et achèvement normal de la digestion.

Le rituel de la cæcotrophie est le suivant. Le Castor adopte d'abord une posture caractéristique : il s'assied sur les lombes, la queue dirigée en avant et le corps ramassé sur lui-même, de façon à amener le cloaque au contact du museau. Il somnole, les yeux clos, dans cette posture, tout le temps que dure la cæcotrophie. Il se remettra ensuite sur ses quatre pattes pour achever son sommeil. Il est donc facile de savoir s'il est occupé à la « rumination cæcale ». De temps en temps, — le rythme varie de quelques minutes à quelques dizaines de minutes — un borborygme annonce l'arrivée des cæcotrophes. De ses pattes antérieures, le Castor malaxe la masse cloacale pour faciliter l'évacuation des pelotes et dégager l'orifice où le museau cueille avidement les cæcotrophes qu'il avale sans les mâcher. Le premier individu que j'ai observé, avait même l'habitude de dévaginer quelques centimètres de rectum, ce qui attira mon attention sur le phénomène.

Les cæcotrophes ont un aspect différent de celui des crottes : ils sont mous, clairs et brillants à cause de la présence de mucus, tandis que les crottes sont sèches, brunes et de la taille d'une petite noix.

Le temps consacré à la cæcotrophie varie avec les circonstances. Pendant l'hiver le rythme de l'animal baisse beaucoup, bien qu'il ne soit pas question d'hibernation chez un animal pratiquant la cæcotrophie, et son activité est répartie en petites périodes espacées au cours de la journée, alors qu'en été les périodes d'activité sont plus longues mais groupées à certains moments privilégiés. Cette remarque s'applique aussi à la cæcotrophie : en été l'animal l'a achevée entre 9 et 10 h, alors qu'en hiver il la prolonge jusqu'à 13 h et même plus tard. On a émis l'hypothèse que le soin plus grand mis en hiver à reprendre les cæcotrophes serait dû au fait que la nourriture de cette saison est moins riche en végétaux frais, et donc en vitamines; les animaux trouveraient dans les cæcotrophes qui recèlent des bactéries, le complément indispensable. En fait le Castor ne change pas sensiblement de régime pendant la mauvaise saison, car il a pris soin de mettre « en conserve » dans l'eau les aliments qu'il consommera pendant la mauvaise saison. Ces aliments — divers Salicacées — gardent ainsi toute leur fraîcheur et leurs qualités nutritives.

Le régime alimentaire a aussi une influence sur la durée de la cæcotrophie : un régime riche en cellulose, le régime normal du Castor, qui vit de plantes aquatiques, d'écorces et de feuilles, provoque une longue cæcotrophie, alors qu'un régime artificiel, plus riche en féculents, comme peut l'être un régime de captivité, abrège sensiblement le processus.

La perturbation causée par le régime artificiel peut même aller jusqu'à des aberrations : j'ai pu constater que les Castors réingurgitent leurs

excréments jusqu'à 19 ou même 21 h. Il s'agit bien à une heure aussi tardive de crottes définitives, résultat de la deuxième digestion. Ces tentatives étaient d'ailleurs rapidement abandonnées après quelques essais d'ingestion. Il se peut que cette aberration soit liée à une insuffisance du régime en cellulose, et spécialement en écorce de peuplier : cette dernière nourriture ayant été donnée à nouveau, les choses revinrent dans l'ordre.

Il ne m'est pas possible encore de préciser la composition chimique des cæcotrophes de Castor. Les travaux de Harder, et ceux qu'il mentionne dans sa mise au point, ont porté surtout sur le Lapin : ils nous ont appris que les cæcotrophes diffèrent surtout des crottes par une teneur plus grande en protéines, qu'il explique par la présence de bactéries dans le cæcum et donc dans les cæcotrophes. Mais la signification de la cæcotrophie n'a pas été totalement tirée au clair, ni, ce qui lui est lié, le rôle du grand cæcum dans la digestion des Rongeurs. Le fait que ces animaux soient des grands consommateurs de cellulose a depuis longtemps invité à penser que la taille du cæcum est liée à la digestion de la cellulose, avec l'aide de bactéries symbiotiques. Mais alors que penser des Rongeurs dépourvus de grand cæcum ?

D'autres points restent obscurs : le cæcum est-il le lieu de la fermentation de la cellulose, ou comme le pense Harder, le lieu de la reproduction des bactéries ? Les glandes cardiales, très développées chez le Castor, ont-elles un rôle dans la digestion de la cellulose et même dans celle du bois ?

Une étude du métabolisme de la flore bactérienne, ainsi qu'une analyse comparée de la teneur en cellulose, avant et après le passage dans le cæcum, fourniront peut-être de nouvelles données sur cette question.

(1) A. EDEN, *Nature*, London, 145, 1940; W. HARDER, *Verhand. deutsch. Zool. Gesels.*, Mainz., 1949, p. 95-109; H. MADSEN, *Nature*, London, 143, 1939; C. MOROT, *Rec. méd. Vét. Paris*, 59, 1882; H. OLSEN et MADSEN, *Vidensk. Medd. fra Dansk. naturh. Foren.*, Bd. 107, 1943; E. L. TAYLOR, *Vet. Reg.*, 52 (réf. dans OLSEN-MADSEN, 1940).

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par la diffusion centrale des rayons X de la structure des gels aqueux de nucléoprotamines et nucléohistones et de noyaux intacts.* Note (*) de MM. **Vittorio Luzzati** et **Anatole Nicolaieff**, présentée par M. Jean Wyart.

Les acides désoxyribonucléiques (ADN), les nucléoprotamines (DNP) et les nucléohistones (DNH) ont été étudiés sous forme de fibres orientées par plusieurs groupes de cristallographes (1), (2). Ces travaux ont abouti d'une part au modèle de structure de l'ADN qu'ont proposé Crick et Watson (3) et d'autre part aux modèles de DNP et de DNH suggérés par Wilkins et coll. (4). Toutefois, si les diagrammes de diffraction des fibres

d'ADN sont riches en raies fines et orientées, et se prêtent ainsi à une vérification cristallographique détaillée des modèles, il n'en est pas de même dans le cas de DNP et DNH : les modèles de structure DNP et DNH ([4]), bien que compatibles avec les diagrammes de diffraction des fibres, ne sont donc pas tout à fait convaincants.

Nous nous sommes proposés d'apporter d'autres données expérimentales à ce problème, en étudiant les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles de gels non orientés de ADN, DNP et DNH, en fonction de la teneur en eau et de la concentration en sel (NaCl, $MgCl_2$). Cette technique, telle que nous l'avons employée, permet d'explorer l'organisation des gels à une échelle allant jusqu'à 200 Å, et présente l'avantage de maintenir les échantillons dans des conditions d'hydratation et de force ionique voisines de celles qui existent à l'intérieur des noyaux. En outre on peut examiner par la même technique des noyaux intacts et comparer ainsi la structure des gels à celle des noyaux.

L'ADN et la DNH ont été extraits de noyaux d'érythrocytes de Poulet, la DNP de sperme de Truite, tous par la méthode saline ([5]) : les préparations ont été effectuées par M. Vendrely et Mme Mazen-Knobloch. Mme Vendrely a isolé pour nous les noyaux d'érythrocytes de Poulet et les têtes de spermatozoïdes de Truite ([5]).

Les échantillons ont été préparés en mélangeant des quantités déterminées de ADN, DNP ou DNH, et d'eau, et en laissant les gels atteindre l'équilibre. Les gels sont examinés dans des cuves étanches, munies de fenêtres en mica, transparentes aux rayons X. La chambre de diffraction des rayons X a été construite au laboratoire, sur le principe des chambres à focalisation de type Guinier, opérant sous vide : elle permet d'explorer la région du diagramme allant de $s = 1/200$ Å à $s = 1/10$ Å ($s = 2 \sin \theta/\lambda$) Les concentrations sont mesurées en poids de ADN, DNP ou DNH par rapport au poids total du gel.

L'étude systématique des gels des trois substances en fonction de la concentration et de la force ionique a montré l'existence de plusieurs phases : nous décrirons ultérieurement l'ensemble de ces résultats. Ici nous nous limitons à décrire les phases dont la structure est analogue à celle qui existe dans les noyaux.

Nucléoprotamine. — Les diagrammes de diffraction des gels de DNP à la concentration de 65 % environ sont pratiquement identiques à ceux des têtes de spermatozoïdes intacts, ce qui confirme les résultats d'autres chercheurs ([4]). Ce diagramme est formé de raies fines, et Wilkins et coll. ([4]), par l'étude des fibres, ont montré que la structure est cristalline, et que le réseau est hexagonal, la distance entre les axes sénaires étant de 30 Å environ.

Nucléohistone. — Les diagrammes de rayons X des gels de DNH sont

en général formés de bandes floues; nous avons reconnu plusieurs types de diagrammes, chacun caractéristique d'une phase. Une de ces phases, qui correspond à la concentration de 30 % environ, a une structure analogue à celle qu'a la DNH à l'intérieur des noyaux intacts : en effet les diagrammes de rayons X sont presque identiques. Dans ces diagrammes on reconnaît trois bandes assez nettes, dont les positions correspondent à l'espacement de Bragg de 110 Å et à ses deux ordres supérieurs (55 et 37 Å), dans la limite de l'erreur expérimentale.

Discussion. — Le nombre et la finesse des raies, à la fois dans les diagrammes des gels et des fibres (4) indiquent que la structure des DNP est bien plus ordonnée que celle des DNH. Par ailleurs les dimensions du réseau hexagonal des DNP sont à peine plus grandes que le diamètre des hélices d'ADN, ce qui prouve qu'une seule hélice d'ADN, accompagnée de sa protamine, constitue le motif élémentaire du réseau (4); dans les DNH, au contraire, il existe une organisation à l'échelle de 100 Å, qui s'étend donc sur une distance qui dépasse largement le diamètre des hélices d'ADN. Rappelons, en outre, que la structure compacte des DNP contient seulement 35 % d'eau, tandis que les gels de DNH que nous venons de décrire en contiennent le double (70 % environ).

On peut mettre en rapport ces différences de structure avec certains aspects du rôle biologique de ces deux familles de substances. Les DNP existent seulement dans le sperme de certaines espèces. Il s'agit là de cellules chargées de transporter le matériel génétique, et la DNP ne semble pas jouer un rôle métabolique important : une telle fonction est parfaitement compatible avec une structure compacte et bien organisée. Les DNH, au contraire, se trouvent dans la plupart des cellules somatiques, où l'ADN a une fonction métabolique, qui ne peut s'exercer que par une circulation de matière qui du milieu environnant vient en contact avec la DNH, et s'en éloigne ensuite. Cette circulation peut avoir lieu sans difficultés dans la structure peu organisée et très hydratée que suggère notre étude.

On peut remarquer que le type de diagramme de diffraction observé dans le cas des DNH, formé des trois premiers ordres d'un même espacement, est celui d'une structure lamellaire, organisée en plans parallèles et équidistants, de périodicité de 110 Å dans la direction perpendiculaire aux plans. Or des structures lamellaires ont été observées au microscope électronique dans les noyaux des spermatocytes de certaines espèces (6), (7), (8) : en outre l'équidistance des feuillets, mesurée sur les clichés publiés par Grassé et coll. (6) est bien de 110 Å, du moins dans les limites des erreurs d'appréciation. Cette coïncidence est frappante, bien qu'il s'agisse d'un cas exceptionnel, car l'observation des noyaux au microscope électronique a été jusqu'ici plutôt décevante. D'autres expé-

riences, en cours en ce moment, sont nécessaires pour pouvoir choisir sans ambiguïté un modèle de structure des DNH.

Ajoutons, pour lever un doute relatif à la pureté des échantillons, que l'action de la désoxyribonucléase sur les gels de DNH efface entièrement les bandes du diagramme de diffraction : cela exclut la possibilité qu'une phase lipidique séparée soit responsable des bandes observées dans le diagramme, comme semble le suggérer Wilkins (4).

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) R. E. FRANKLIN et R. G. GOSLING, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 151.

(2) R. LANGRIDE, W. E. SEEDS, H. R. WILSON, C. W. COOPER, M. H. F. WILKINS et L. D. HAMILTON, *J. Biophys. Biochem. Cyt.*, 3, 1957, p. 767.

(3) F. H. C. CRICK et I. D. WATSON, *Proc. Roy. Soc.*, A 223, 1954, p. 80.

(4) M. H. F. WILKINS, *Cold Spring. Harb. Symp. on Quant. Biol.*, 21, 1956, p. 75.

(5) R. VENDRELY, A. KNOBLOCH, C. VENDRELY et H. MATSUDAIRA, *Exp. Cell Res.* (sous presse).

(6) P. P. GRASSÉ, N. CARASSO et P. FAVARD, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 18, 1956, p. 339.

(7) L. I. REBHUN, *J. Biophys. Biochem. Cyt.*, 3, 1957, p. 509.

(8) J. G. GALL et L. B. BJORK, *J. Biophys. Biochem. Cyt.*, 4, 1958, p. 479.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle des équilibres d'oxydo-réduction dans le métabolisme des iodothyronines* in vitro. Note de Mmes **JANINE MUZARD** et **EUPHROSYNE TRIANTAPHYLLIDIS**, présentée par M. Robert Courrier.

Ayant mis en doute la nature enzymatique de la déshalogénation des iodothyronines, les auteurs proposent un schéma d'équilibres d'oxydo-réduction qui évolueraient avec le potentiel red-ox du milieu. Cette hypothèse s'appuie sur des expériences au cours desquelles les iodothyronines déshalogénées par incubation avec une solution de glucose « évolué », sont régénérées par réincubation en présence de coupes de tissus.

La déshalogénation est une des voies principales du métabolisme des hormones thyroïdiennes aussi bien *in vivo* — après injection à l'animal entier — qu'*in vitro*, au cours de l'incubation en présence de coupes de tissus.

Malgré la similitude qualitative des phénomènes, des différences quantitatives nous incitent à douter de la signification physiologique du phénomène observé *in vitro* : la déshalogénation y est beaucoup plus rapide qu'*in vivo*. Or, on aurait pu s'attendre plutôt à un ralentissement *in vitro*, de l'ordre de celui qu'on observe pour les phénomènes métaboliques globaux, mesurés sur les échanges respiratoires : la consommation d'oxygène par les coupes de tissu est de l'ordre du centimètre cube par kilogramme et par heure alors que celle de l'animal vivant est de l'ordre du litre.

Comme la déshalogénation correspond à un phénomène de réduction,

nous avons attribué l'accélération de la déshalogénation des iodothyronines *in vitro* à la présence de substances réductrices provenant du métabolisme de coupes, ou bien initialement présentes dans le milieu nutritif utilisé, telle le glucose, dont les solutions « évoluées » ont un potentiel oxydo-réducteur de — 0,180 V [1], soit de 0,2 V inférieur à celui des tissus vivants.

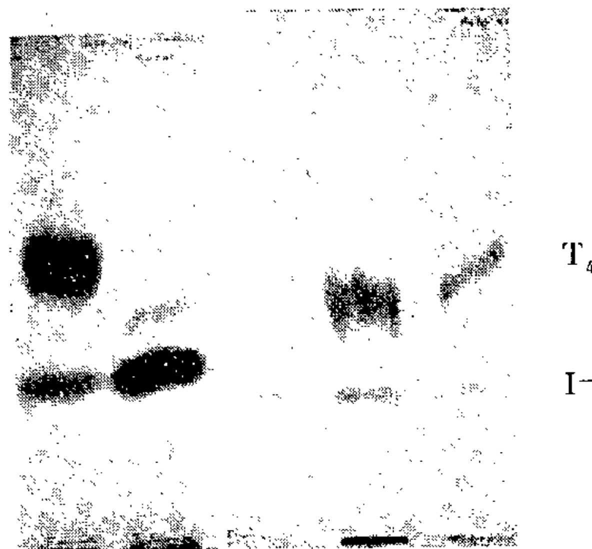
Si nous admettons l'existence d'équilibres entre thyronine déshalogénée, iode métalloïdique et iodothyronine d'une part, iode métalloïdique et iodure d'autre part, nous avons

$$(1) \qquad \frac{[\text{Iodothyronine déshalogénée}]\,[I_2]}{[\text{Iodothyronine}]} = K_1$$

et

$$(2) \qquad \frac{[I_2]\,[2e]}{[I^-]} = K_2.$$

En présence de glucides « évolués » de potentiel — 0,180 V, l'équilibre (2) dont le potentiel de semi-réduction pour le même pH est de + 0,05 V tend vers une réduction complète de l'iode en iodure, ce qui entraîne une déshalogénation rapide de l'iodothyronine par déplacement de l'équilibre (1). Par contre, dans les cellules vivantes dont le potentiel à pH 7 est de l'ordre de + 0,05 V, peu favorable au déplacement de l'équilibre (2), la déshalogénation est lente.



Chromatogramme en butanol-dioxane-ammoniacal de la solution de thyroxine marquée (T_4). *De gauche à droite* : après incubation avec des coupes de foie, après incubation avec le liquide nutritif seul (baromètre). La 3e tache correspond aux mêmes conditions expérimentales que la 2e, dans une autre série d'incubations. Les 4e et 5e taches proviennent de la réincubation du liquide de la 3e tache avec des coupes de foie et de rein.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus en butanol acétique et en alcool amylique tertiaire ammoniacal.

Pour mettre en évidence ces équilibres, il suffisait de montrer qu'*in vitro*, en présence de coupes de tissus, le déplacement de l'équilibre peut se faire dans les *deux* sens, non seulement de l'iodothyronine vers la thyronine déshalogénée mais aussi de la thyronnine déshalogénée vers l'iodothyronine.

C'est ce que nous avons fait dans les expériences suivantes :

Résultats expérimentaux. — 1° Les iodothyronines incubées en solution dans du liquide Krebs-Ringer glucosé « évolué » *sans coupes de tissus*, sont déshalogénées plus rapidement que dans la même solution en présence de coupes de tissus.

2° L'incubation d'une solution d'iodothyronine déshalogénée et de coupes de tissus frais *rétablit l'iodothyronine initiale.*

TABLEAU I.

Équilibres iodure-iodothyronine.
Pourcentage d'iodure initial et terminal.
Pourcentage de l'iodothyronine initiale disparue (—), ou apparue (+).

		Iodothyronine....... Concentration.......	T_4 (1). 2.10^{-6}.	T_4 (2). 2.10^{-5}.	Tétrac. (1). 2.10^{-6}.	Tétrac. (2). 2.10^{-6}.	Tétrac (3) 2.10^{-7}.		
Produit initial I^- (%)			30	34	53	53	–	55	–
Produit incubé sans coupes		I^- (%) (a)	30	34	53	53	.	–	–
		I^- (%) (b)	70	51	55	53	–	–	.
		(c) ± (%)	—57	—26	— 4	0	-	–	–
Incubation en présence de coupes fraîches	Rein	I^- (%) (a)	30	51	53	53	–	55	.
		I^- (%) (b)	29	25	51	38	81	70	82
		(c) ± (%)	+ 2	+52	+ 4	+53	—58	—33	—62
	Foie	I^- (%) (a)	–	51	53	53	–	55	–
		I^- (%) (b)	–	43	42	33	65	42	57
		(c) ± (%)	–	+16	+24	+64	—22	+29	+18
Incubation en présence de coupes qui ne respirent pas — « Tuées » par ébullition	Rein	I^- (%) (a)	–	51	–	–	–	55	–
		I^- (%) (b)	–	32	–	–	–	22	–
		(c) ± (%)	–	+39	–	–	–	+73	–
	Foie	I^- (%) (a)	–	51	–	–		–	–
		I^- (%) (b)	–	26	–	–	–	–	–
		(c) ± (%)	–	+51	–	–	–	–	–
Incubation en présence de coupes qui ne respirent pas — Non agitées	Rein	I^- (%) (a)	30	–	–	–	–	–	–
		I^- (%) (b)	19	–	–	–	–	–	–
		(c) ± (%)	+16	–	–	–	–	–	–
	Foie	I^- (%) (a)	30	–	–	–	–	–	–
		I^- (%) (b)	19	–	–	–	–	–	–
		(c) ± (%)	+16	–	–	–	–	–	–
Incubation en présence de coupes de foie vieillies		I^- (%) (a)	–	51	–	–	–	–	–
		I^- (%) (b)	–	63	–	–	–	–	–
		(c) ± (%)	–	—26	–	–	–	–	–

(*a*) initial; (*b*) terminal; (*c*) iodothyronine.

3° Les coupes de tissus qui ne respirent pas, « tuées » par ébullition ou bien privées de l'agitation mécanique, rehalogènent mieux que les coupes fraîches. Dans le cas des coupes « vieillies » on observe le contraire.

4° Toutes choses égales par ailleurs, le pourcentage d'iodure terminal

est d'autant plus important que la concentration d'iodothyronine initiale est plus faible; avec des solutions dont la concentration est de l'ordre de 10^{-7}, l'équilibre terminal paraît dépendre de l'activité métabolique des coupes : avec les coupes de foie on observe une légère réhalogénation, avec des coupes fraîches de rein une déshalogénation importante, avec des coupes de rein « tuées » une réhalogénation massive.

Nous pensons pouvoir conclure que la déshalogénation des iodothyronines n'est pas un phénomène enzymatique mais un phénomène réversible sous la dépendance des équilibres d'oxydo-réduction existant dans le milieu d'incubation ou dans les cellules. *In vitro,* lorsque la concentration des hormones devient importante, celles-ci interviendraient elles-mêmes à l'établissement de ces équilibres à un niveau plus élevé, d'où déshalogénation ralentie.

En présence de coupes de tissus, l'adsorption des iodothyronines déshalogénées sur les coupes favorise leur réhalogénation en les maintenant au niveau du potentiel oxydo-réducteur le plus élevé. Le pouvoir de réhalogénation plus grand des coupes métaboliquement inactives s'explique par la formation, lors du métabolisme *in vitro,* de substances réductrices.

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) E. Aubel, L. Genevois et R. Wurmser, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 407.

(Laboratoire des Rayons X, 12, rue Lord-Byron, Paris, 8e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La liaison des restes d'acide D-glucuronique et mono-O-méthyl-4 D-glucuronique dans la « xylane » de paille de blé. Propriétés des deux acides aldobiuroniques formés dans l'hydrolyse de cette xylane.* Note (*) de M. **Adrien Roudier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans un travail antérieur (1), nous avions admis, d'après des résultats de C. T. Bishop, que les restes d'acides D-glucuronique et mono-*O*-méthyl-4 D-glucuronique étaient reliés à ceux de xylose par des liaisons α-1.3′ dans une « xylane » extraite d'une pâte à papier de paille de blé. Or, depuis la publication de ce travail, Aspinall et Meek (2) ont montré que, dans le cas d'une xylane extraite directement de cette paille, les restes d'acide D-glucuronique étaient reliés non en α-1.3′ mais bien en α-1.2′. Il y avait donc lieu de réétudier et de préciser ce point, ce que nous avons fait de la façon suivante :

1° *Électrophorèse sur papier des fractions de monométhylxyloses des hydrolysats de xylanes méthylées.* — Des échantillons de xylane complètement méthylée qui nous restaient de notre travail antérieur (1) : xylane 4 *bis* (totale; 2,05 g) et DA (privée d'arabofuranose, 9,38 g) sont hydrolysés

et traités dans les conditions habituelles. Une partie de la fraction de monométhylxyloses des hydrolysats est séparée par chromatographie sur papier épais et soumise à l'électrophorèse sur papier en tampon borate (pH 10; 15 V/cm 1 h 3/4). On constate, dans les deux cas, la présence de mono-*O*-méthyl-2 et de mono-*O*-méthyl-3 xylose mais le premier de ceux-ci prédomine nettement pour la xylane 4 *bis* alors qu'il ne se trouve qu'en très faibles proportions pour la xylane DA.

2° *Fraction acide de l'hydrolysat de xylane DA méthylée.* — La fraction de dérivés uroniques de l'hydrolysat de xylane DA méthylée précédent est retenue sur résine Amberlite IR 4 B et récupérée de la façon habituelle. Le mélange de sels de baryum obtenu (0,366 g) montre, à la chromatographie sur papier en solvant acide, trois taches correspondant respectivement aux acides tri-*O*-méthylglucuronique, tétra-*O*-méthylaldobiuronique et hexa-*O*-méthylaldotriuronique (celle-ci très faible). L'ensemble de la fraction, après osidation et estérification par CH_3OH à 1 % de HCl, est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther anhydre. Le produit de cette réduction, extrait par le chloroforme, hydrolysé par HCl, N et déionisé, montre, à l'électrophorèse sur papier en tampon borate, la présence du mono-*O*-méthyl-3 xylose et l'absence du dérivé monométhylé en 2. La chromatographie sur papier donne trois taches correspondant respectivement à un mono-*O*-méthylxylose, au di-*O*-méthyl-2.3 xylose (celle-ci, très faible, provient sans doute de l'acide aldotriuronique) et au tri-*O*-méthyl-2.3.4 glucose.

3° *Constitution des deux acides aldobiuroniques principaux formés dans l'hydrolyse d'une pâte à papier de paille de blé.* — L'hydrolyse acide des échantillons de xylane (4 *bis* et DA) étudiés dans notre travail de 1954 [1] donnait, à côté des monoses et des acides hexuroniques, deux acides aldobiuroniques seulement : un monométhylglucuronosylxylose (I) et un glucuronosylxylose (II). La fraction acide de l'hydrolysat de la pâte à papier, matière première des xylanes 4 *bis* et DA, est formée surtout également des acides I et II. Afin d'obtenir des quantités suffisantes et aussi pures que possible de ces deux corps, nous avons hydrolysé 750 g de pâte et fractionné l'hydrolysat par chromatographies successives sur résine IR 4 B et sur colonne de cellulose dans des conditions comparables à celles que nous avons utilisées pour le Pin maritime [3]. Nous avons finalement obtenu les deux fractions principales suivantes :

Acide I : 0,704 g; $R_{gln} = 0,39$ [*cf.* [3]]; OMe % = 9,33 (théorie pour $C_{11}H_{17}O_{10}.OCH_3$: 9,12 %); $[\alpha]_D^{21°} + 110°,3$; équivalent acidimétrique (soude N/10) : 379 (théorie : 340); équivalent iodométrique (par la microméthode de Chanda, Hirst, Jones et Percival [4] sur 3,16 mg) : 305; réaction de Wallenfels (avec le chlorure de triphényltétrazolium) négative.

Acide II : 0,478 g; $R_{gln} = 0,11$; OMe % = 0,00; $[\alpha]_D^{20°} + 101°$; équi-

valent acidimétrique : 317 (théorie pour $C_{11}H_{18}O_{11}$: 326); équivalent iodométrique (sur 3,33 mg) : 323; réaction de Wallenfels négative.

L'acide I (211 mg), transformé en ester-oside par CH_3OH à 1 % de HCl dans les conditions habituelles est réduit par le borohydrure de potassium en solution aqueuse et hydrolysé par HCl, N/2. L'hydrolysat déionisé et concentré donne, à la chromatographie et à l'électrophorèse sur papier (tampon borate), deux taches correspondant respectivement au mono-*O*-méthyl-4 glucose (Wallenfels positif) et au xylose.

L'acide I (36 mg) est méthylé (opération faite par L. Eberhard) successivement quatre fois par le sulfate de méthyle et la soude puis quatre fois par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent. Le produit méthylé est extrait par le chloroforme, réduit par $LiAlH_4$ dans l'éther anhydre et hydrolysé par SO_4H_2, N. L'hydrolysat déionisé et concentré donne, à la chromatographie sur papier, deux taches correspondant, l'une au tri-*O*-méthyl-2.3.4 glucose, l'autre au di-*O*-méthyl-3.4 (ou 2.4) xylose. La fraction de di-*O*-méthylxylose séparée par chromatographie sur papier ne montre, à l'électrophorèse sur papier en tampon borate, que la présence du di-*O*-méthyl-3.4 xylose ($M_G = 0{,}39$; Wallenfels positif).

4° *Réaction colorimétrique des acides I et II avec le réactif de Barrenscheen (orcine chlorhydrique cuivrique).* — Dans nos travaux antérieurs [1], [5], nous avons, en général, exprimé arbitrairement en xylose les quantités d'acides uroniques et aldobiuroniques séparés par chromatographie d'après l'intensité de la coloration obtenue avec le réactif de Barrenscheen. La préparation des deux échantillons ci-dessus des acides I et II qu'on peut considérer comme suffisamment purs bien que non cristallisés va nous permettre de recalculer, au moins approximativement, ces chiffres arbitraires en pourcentages réels pour ces deux acides. Nous avons constaté, d'autre part, que la vitesse de formation de la coloration était beaucoup plus faible pour II que pour I : les courbes de la densité optique en fonction du temps de chauffage à 100° ne se rejoignent qu'au bout de 3 h environ (palier). Dans les conditions habituelles du dosage (10 mn à 100°; mesure à 6 300 Å), les rapports des densités optiques obtenues, à concentrations égales, sont les suivantes : xylose/acide I = 2,00; xylose/acide II = 5,99; acide I/acide II = 2,99; ceci dans les limites de concentration où la courbe de la densité optique en fonction de la concentration est une droite passant par l'origine (0 à 10 mg pour 100 ml pour I, 0 à 20 mg pour 100 ml pour II, 0 à 5 mg pour 100 ml pour le xylose).

Conclusions. — Les essais décrits en 3° ci-dessus montrent que l'acide I est l'α-*O*-(mono-*O*-méthyl-4 D-glucuronopyranosyl)-2 D-xylopyranose. Ces mêmes essais complétés par ceux mentionnés en 2° permettent d'identifier l'acide II à l'α-*O*-(D-glucuronopyranosyl)-2 D-xylopyranose. Ces corps sont donc identiques aux acides C et D_3 du Pin maritime [6]. *Il est alors*

certain que dans la « xylane » de paille de blé étudiée, les restes latéraux des acides mono-O-méthyl-4 D-glucuronique et D-glucuronique sont reliés à la chaîne principale de xylose par des liaisons osidiques α-1.2′ (et non α-1.3′), ce qui est aussi en accord avec les essais décrits en 1°. Ceux rapportés en 4° montrent que les proportions relatives des restes de ces deux acides uroniques dans la xylane étudiée sont moins différentes entre elles que nous l'avions d'abord cru [1].

(*) Séance du 23 février 1959.
[1] *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 840; *Thèse*, Paris, Imprimerie Nationale, 1954 (1955); *Mém. Serv. Chim. État*, 39, 1954, p. 149 et 235.
[2] *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3830.
[3] *Actes 74e Congrès A. F. A. S.*, Caen, 1955 (1958), p. 140-155.
[4] *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1289.
[5] *Chim. et Ind.*, 79, 1958, p. 173.
[6] A. Roudier, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1505.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée; Centre technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses.*)

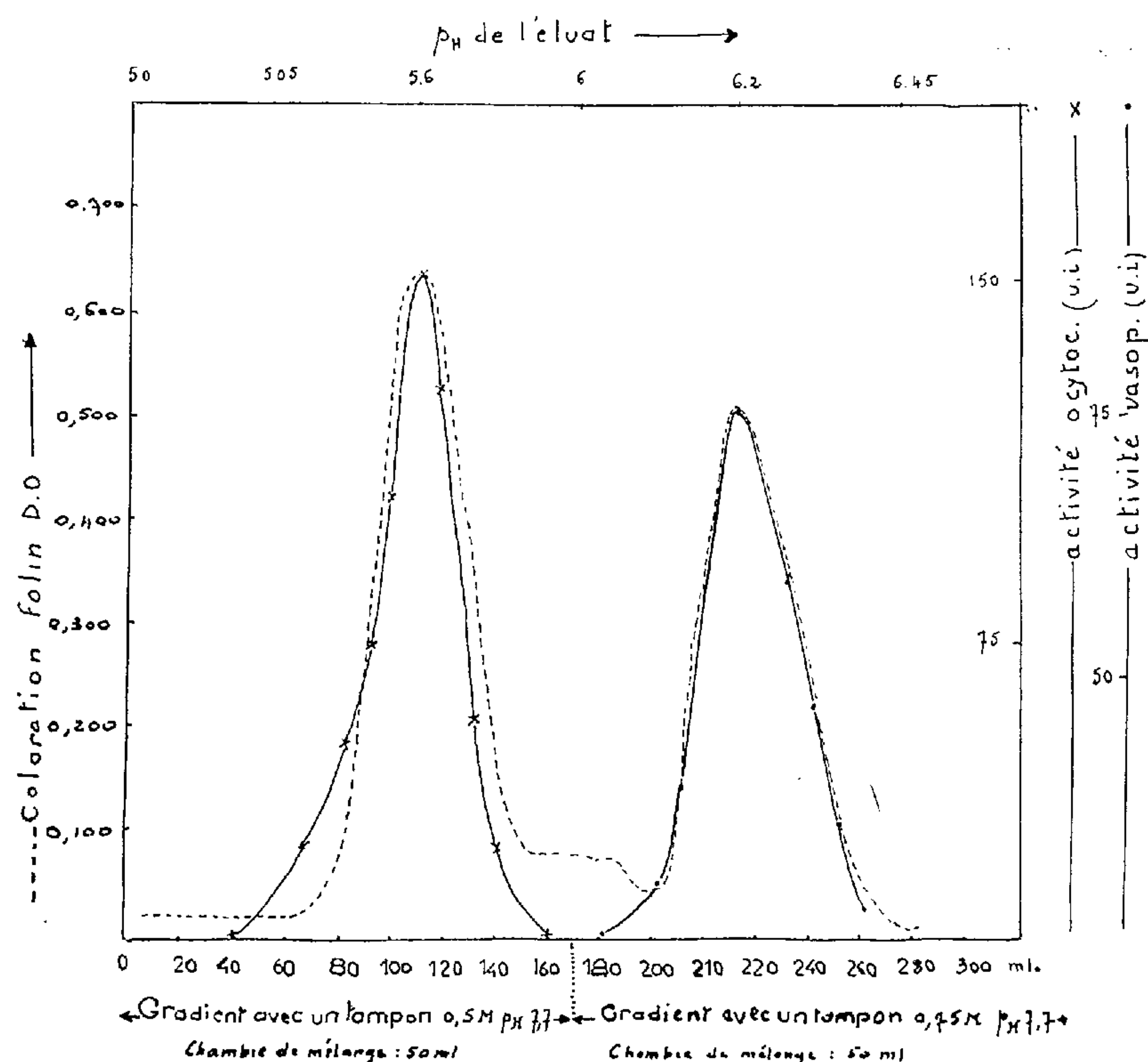
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Purification et structure de l'ocytocine et de la vasopressine du mouton.* Note de M. **Roger Acher**, Mlles **Jacqueline Chauvet** et **Marie-Thérèse Lenci**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'ocytocine et la vasopressine ont été isolées à partir d'une poudre acétonique de post-hypophyses de mouton en les complexant avec une protéine, la *neurophysine*. L'étude de leur structure chimique montre que ces deux hormones sont identiques à celles isolées du bœuf.

Les hormones neurohypophysaires ocytocine et vasopressine, en raison de leur faible poids moléculaire, se prêtent particulièrement à une étude de biochimie comparée chez les différentes espèces de Mammifères. La mise au point d'une technique de purification applicable à des quantités réduites de matière première nous a permis d'obtenir rapidement les hormones du bœuf et du porc [1]. Après avoir été utilisé avec succès pour l'isolement des hormones du cheval [2], le procédé vient de nous permettre de purifier l'ocytocine et la vasopressine du mouton.

1. Purification des hormones. — A. *Préparation du complexe actif.* — L'ocytocine et la vasopressine du mouton ont été isolées en appliquant avec quelques modifications le procédé antérieurement décrit [1]. 30 g de poudre acétonique de post-hypophyses de mouton (environ 3 000 glandes) ayant une activité ocytocique de 0,8 unité U. S. P./mg et une activité vasopressique de 0,8 unité U. S. P./mg sont extraits par 1,5 l d'acide sulfurique 0,01 N. Le pH de l'extrait est ajusté à 3,9 et le complexe actif est précipité par addition de chlorure de sodium (100 g/l). Le précipité

est mis en suspension dans 150 ml d'eau, dialysé jusqu'à élimination totale des chlorures, puis dissous dans 1,4 l de tampon acétate de sodium 0,5 M, pH 3,9. On effectue alors une précipitation fractionnée au moyen du chlorure de sodium, et l'on recueille la fraction précipitant entre 10 et 65 g de sel par litre. Le précipité est redissous dans 250 ml de tampon et le complexe actif est à nouveau précipité par le chlorure de sodium (65 g/l).



Chromatographie sur Amberlite IRC 50 (XE 64) des peptides précipités par l'acide trichloracétique.
(Colonne 0,9 × 10 cm initialement équilibrée avec un tampon acétate NH_4 0,1 M, pH 5)

On répète trois fois cette opération, puis le produit final est dialysé contre l'eau et lyophilisé. On obtient ainsi 1,26 g d'une poudre titrant 18 unités vasopressique ou ocytocique par milligramme (rendement en activités : 92 %).

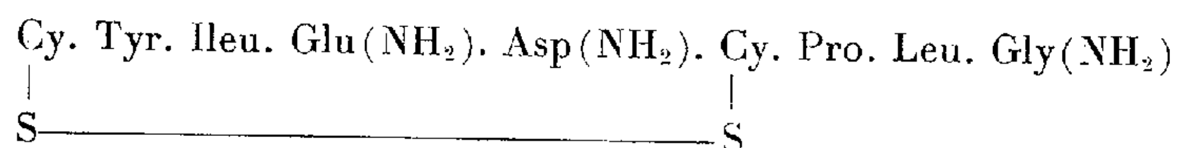
B. *Élimination de la protéine-support.* — Le complexe est dissous dans l'acide acétique à 0,25 %, puis la protéine-support (*neurophysine*) est précipitée par l'acide trichloracétique à 5 % (¹). L'ocytocine et la vasopressine demeurent dans le liquide surnageant. La solution est débarrassée de l'acide trichloracétique par passage sur une colonne d'Amberlite-IR 45 (rendement en activités : 80-90 %).

C. *Séparation de l'ocytocine et de la vasopressine.* — La purification de l'ocytocine et de la vasopressine est réalisée par chromatographie sur colonne (0,9 × 10 cm) d'Amberlite IRC 50 (XE-64) dans les conditions antérieurement décrites [1] (*fig.* 1).

Les tubes contenant respectivement les activités ocytocique et vasopressique sont rassemblés et l'on élimine l'acétate d'ammonium par évaporation des solutions sous vide (rendement en activités : 70-80 %).

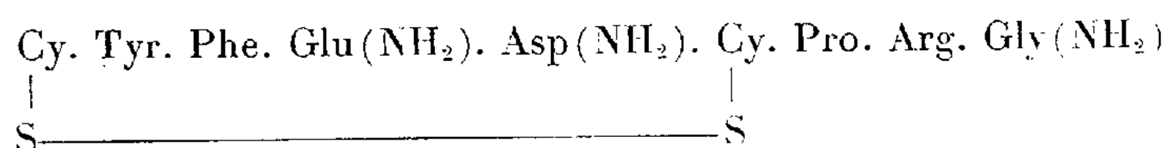
Les produits obtenus paraissent chromatographiquement (*fig.* 1) et électrophorétiquement purs (électrophorèse sur papier à pH 4, 5, 6,5 et 8,6). Les activités sont respectivement de 730 unités par micromole pour l'ocytocine et 710 unités par micromole pour la vasopressine, c'est-à-dire égales à celles des meilleures préparations des hormones du bœuf.

2. Structure des hormones. — A. *Structure de l'ocytocine.* — La composition en acides aminés de l'hormone est déterminée après hydrolyse totale (HCl 6 N, 100°, 20 h) par chromatographie semi-quantitative sur papier. Les acides aminés : $(CyS)_2$, Tyr, Ileu, Glu, Asp, Pro, Leu et Gly sont identifiés en proportions équimoléculaires. L'oxydation du peptide par l'acide performique provoque la transformation totale du résidu de cystine en deux résidus d'acide cystéique mais ne scinde pas la molécule. La technique de Sanger permet de localiser un résidu d'acide cystéique en position N-terminale. La *subtilisine* scinde l'ocytocine en libérant de la glycinamide qui occupe obligatoirement la position C-terminale; d'autre part, la *carboxypeptidase* agissant après la subtilisine libère la leucine, ce qui permet de déterminer l'enchaînement C-terminal Leu.Gly (NH_2). La localisation des cinq autres résidus est effectuée en dégradant par hydrolyse partielle acide (HCl 12 N, 37°, 3 jours) l'ocytocine oxydée et en caractérisant les peptides obtenus. En particulier les peptides (Pro, Leu, Gly), Pro.Leu, $(CySO_3H$, Pro, Leu), (Asp, $CySO_3H)$, (Ileu, Glu), $(CySO_3H$, Tyr) sont purifiés soit par chromatographie, soit par électrophorèse sur papier à pH 2,75, les fragments étant identiques à ceux obtenus par dégradation de l'ocytocine du cheval [2]. D'autre part, la mobilité électrophorétique de l'ocytocine du mouton, mesurée à pH 4, 5, 6,5 et 8,6 est rigoureusement identique à celle de l'ocytocine du cheval indiquant que les résidus des acides aspartique et glutamique sont amidés dans la première comme ils le sont dans la seconde. L'ensemble des résultats permet d'attribuer à l'ocytocine du mouton la structure



B. *Structure de la vasopressine.* — L'étude de la structure de la vasopressine est conduite en utilisant les techniques précédemment mentionnées.

L'hormone contient les acides aminés $(CyS)_2$, Tyr, Phe, Glu, Asp, Pro, Arg, Gly en proportions équimoléculaires. Les résultats obtenus par l'emploi combiné de la technique de Sanger, l'hydrolyse trypsique et l'hydrolyse partielle acide sont identiques à ceux obtenus au cours de l'étude des vasopressines du bœuf ([3]) et du cheval ([2]) et permettent d'attribuer à la vasopressine du mouton la structure



Récemment Light et du Vigneaud ([4]) ont purifié l'ocytocine et la vasopressine humaines et se fondant sur le comportement électrophorétique et chromatographique des hormones, ainsi que sur leur composition en acides aminés, ont déduit qu'elles sont respectivement identiques à l'ocytocine et à la vasopressine du bœuf. Jusqu'à présent les hormones de cinq espèces de Mammifères (Homme, Bœuf, Porc, Cheval, mouton) ont été étudiées : si l'ocytocine ne montre aucune variation, la vasopressine varie chez le Porc, un résidu de lysine remplaçant le résidu d'arginine ([5]).

(1) R. Acher, A. Light et V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 116.
(2) R. Acher, J. Chauvet et M. T. Lenci, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 545.
(3) R. Acher et J. Chauvet, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 487.
(4) A. Light et V. du Vigneaud, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 692.
(5) E. A. Popence, H. C. Lawler et V. du Vigneaud, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3713.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Marseille.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Extraction d'un système enzymatique qui incorpore les acides aminés dans la fraction protéique, à partir de membranes cytoplasmiques des protoplastes d'*Escherichia coli. Note de MM. **Bention Nisman** et **Hiroshi Fukuhara**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons récemment relaté ([1]), ([2]) les propriétés enzymatiques vis-à-vis de l'incorporation et l'activation des acides aminés de plusieurs fractions subcellulaires obtenus par lyse osmotique en présence de digitonine des protoplastes d'*E. coli* préparés en présence de pénicilline. La fraction ayant le maximum d'activité d'incorporation et d'activation des acides aminés correspondait au sédiment de centrifugation 30 000 g constitué par les membranes cytoplasmiques. L'objet de la présente Note est de montrer qu'il est possible d'extraire par voie chimique l'activité enzymatique responsable de l'incorporation des acides aminés dans les protéines, qui est contenue dans les membranes cytoplasmiques.

La méthode d'extraction consiste dans un traitement des suspensions

des membranes (fraction 30 000 g) par une solution de phénol à 50 % dans une proportion de V/V à 0°C, et extraction subséquente de la fraction contenant l'activité enzymatique. Le phénol résiduel est éliminé par plusieurs précipitations successives à l'éthanol à —20°C et suspension finale du système enzymatique dans l'eau.

TABLEAU I.

Incorporation de l'arginine ^{14}C *uniformément marquée par le système extrait à partir du sédiment* 30 000 g.

Additions.	Temps d'incubation (mn).	CM/mg prot. A. Radioactivité extractible par TCA chaud.	CM/mg prot. B. Radioactivité non extractible.	$\frac{A}{B}$.
Sans sédiment 105 000 g ...	20	3 705	2 355	1,5
	40	4 230	3 000	1,4
	60	5 565	4 065	1,36
+ RNA soluble, sans sédiment 105 000 g..........	20	4 455	2 595	1,7
	40	5 190	3 030	1,7
	60	5 430	3 570	1,6

Les expériences relatées dans le tableau I montrent que le système enzymatique extrait à partir du sédiment 30 000 g incorpore tous les acides aminés éprouvés, dans la fraction protéique et aussi dans une fraction d'où la radioactivité peut encore être libérée par un traitement par l'hydroxylamine, ribonucléase (RNase) ou l'acide trichloracétique à chaud. Ces deux incorporations qui se trouvent être dans un certain rapport entre elles s'accroissent toutes les deux en fonction du temps. Par contre, le même système enzymatique n'est pas capable d'effectuer les deux réactions schématisées plus bas, ce qui laisse conclure à l'absence d'enzymes d'activation du système d'incorporation :

1. Adényl-aminoacide (AA) + Adénosine triphosphate (ATP) $\xleftrightarrow{\text{Enzymes d'activation}}$ « AMP-AA » + PP pyrophosphate,
2. AMP-AA + RNA soluble ⟷ « RNA-AA » + AMP adénosine monophosphate.

L'incorporation dans la fraction protéique qui est catalysée par ce système enzymatique, n'est pas inhibée par la ribonucléase ni par la désoxyribonucléase, mais uniquement par le chloramphénicol (CAL).

Le tableau II montre que l'incorporation des acides aminés peut être considérablement stimulée par l'addition au système étudié d'un peu de la fraction enzymatique sédimentant à 105 000 g, et des autres constituants nécessaires de la réaction tels que ions Mg et Mn, ATP, nucléotides triphosphates. Après une incubation assez prolongée, le rapport entre la radioactivité extractible à chaud et la radioactivité non extractible change

en faveur de cette dernière, autrement dit entre 80 et 90 % de la radioactivité se retrouvent sous forme inextractibles par l'acide trichloracétique à chaud (protéines).

TABLEAU II.

Stimulation de l'incorporation de l'arginine ^{14}C *par le sédiment* 105 000 g *et les autres facteurs.*

Omissions.	A 60 mn.	A 600 mn.	B 60 mn.	B 600 mn.	A/B 60 mn.	A/B 600 mn.
Complet	8 500	6 700	2 600	33 500	3,2	0,2
Sans RNa soluble	3 650	7 550	3 250	18 500	1,1	0,03
» nucléotides	8 000	7 450	2 000	21 550	4,0	0,03
» sédiment 105 000 g	3 850	7 350	2 750	23 500	1,4	0,03
» enzyme 30 000 g	4 702	5 300	360	534	13,0	10
Complet + RNase	4 525	9 000	2 275	62 250	2,0	0,1
» + DNase	8 675	11 800	1 825	40 200	4,7	0,3
» + chloramphénicol	5 875	3 000	2 525	3 500	2,3	0,9

Les systèmes contiennentt, par millilitre d'incubat : 2 μM ATP, 100 μg de chacun des trois nucléotides triphosphates, 10 μg de RNA soluble, entre 95 et 100 μg de sédiment 105 000 g, 80 μg RNase, ou 80 μg DNase, ou 145 μg CAL, et 200 μg d'enzyme du sédiment 30 000 g, 30 μM tampon Tris, 1 μM Mg^{++} et 5 μM Mn^{++} et 0,6 μC d'arginine ^{14}C, 0,05 ml de tous les AA contenant 300 mμM d'arginine froide, soit dix fois plus que la radioactive. En outre, la réaction a été poursuivie en II en présence de saccharose 0,25 M.

En présence du sédiment 105 000 g le RNA soluble peut accroître considérablement la radioactivité incorporée dans les protéines, mais comme cette stimulation est encore davantage marquée par la présence de la ribonucléase, il s'ensuit de cela que la stimulation est due probablement plutôt à l'effet de nucléotides formés à partir du RNA par la RNase, qu'à ce corps en tant que tel. D'autre part, la stimulation de l'incorporation par les nucléotides triphosphates permet davantage d'exclure le RNA soluble en tant qu'intermédiaire obligatoire sur la voie de la synthèse des protéines.

Le système enzymatique que nous venons de décrire ici montre que pour la première fois un système enzymatique extrait par voie chimique et synthétisant des protéines, est capable de fonctionner d'une manière très satisfaisante *in vitro*. L'ensemble des expériences relatées peut appuyer la séquence suivante des réactions enzymatiques impliqués dans la synthèse des protéines :

1. AA + ATP $\xrightarrow{\text{Activation}}$ AA-AMP + PP,
2. AA-AMP + nucléotides-PP $\longrightarrow$ Nucléotides AA,
3. Nucléotides AA $\xrightarrow{\text{Polymérase}}$ Pprotéine + (RNA?).

Les réactions 2 et 3 sont probablement catalysées par le système extrait à partir de la membrane, cependant que 1 est effectué par le sédiment 105 000 g.

([1]) B. Nisman, *Biochim. Biophys. Acta*, 32, 1959, p. 18.
([2]) B. Nisman, M.-L. Hirsch et A.-M. Bernard, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 615.

(*Institut Pasteur, Garches.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement dans le plasma et dans l'urine d'ester-sulfate de 5-androstène-3 β ol-17 one chez une malade atteinte de tumeur surrénalienne.* Note (*) de M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Léon Binet.

Dans le plasma et les urines d'une malade ayant une tumeur cortico-surrénalienne, un ester-sulfate de 5-androstène-3β ol-17 one (DHEA) a été isolé par chromatographie d'adsorption sur alumine et de partage sur colonne et sur papier.

Depuis le travail de Munson ([1]) qui a isolé des urines de sujets normaux le sulfate de la 5-androstène-3β ol-17 one (déhydroépiandrostérone ou DHEA) sous forme de semicarbazone, nous avons avec Jayle, Weinmann, Crépy et Malassis ([2]) démontré l'exclusive sulfoconjugaison de ce stéroïde dans les urines humaines normales ou pathologiques sur la base d'expériences utilisant la séparation chromatographique des ester-sulfates et des glycuronides de stéroïdes ([3]), l'hydrolyse des Δ-5-stéroïdes sulfoconjugués à pH 4,7 ([4]), ([5]) et par la sulfatase d'*Helix Pomatia* ([6]). Si aucune autre forme de conjugaison n'a jusque-là été démontrée dans les urines, dans le sang, au contraire, le problème de la conjugaison de la DHEA reste discuté; elle n'est pas directement extractible par les solvants organiques mais est libérée après hydrolyse à pH 0,8 et extraction par l'éther ([7]), ce qui est aussi le fait des esters-sulfates ([8]); d'autre part, on a pu hydrolyser une partie de la DHEA plasmatique par des phosphatases ([9]) et isoler des complexes DHEA-phosphate du plasma de sujets normaux recevant de l'ACTH ([10]), mais on n'a pas trouvé jusque-là d'ester-sulfate de DHEA dans le sang.

Nous avons traité plusieurs échantillons d'urines et de sang d'une jeune fille atteinte de cortico-surrénalome; selon les jours, les 17-cétostéroïdes urinaires totaux oscillaient entre 300 et 900 mg/jour dont 60 à 90 % étaient de la DHEA.

Les *urines* ont été extraites à leur pH par le nor-butanol ou par le mélange éthanol-éther (1-3) après addition de 50 % de sulfate d'ammonium. Les extraits ont été adsorbés sur des colonnes d'alumine et les éluats par des mélanges éthanol-acétone ont été fractionnés par chromatographie de partage sur des colonnes de celite 535 ou de gel de silice/eau-ammoniaque, à l'aide d'alcool isoamylique. Après purification terminale et plusieurs cristallisations dans des mélanges méthanol-dichlorométhane, un produit blanc (F 190-192°) a été obtenu. Ce corps a été chromatographié sur papier

dans trois systèmes différents [(alcool isoamylique-ammoniaque-eau, 55/27/18 ([11]), toluène-*t*-butanol-acide acétique-eau, 85/15/30/70 ([12]) et acétone-méthanol-eau ([13])]; une électrophorèse sur papier sous 6.10^{-2} V.m^{-1}. en tampon borate 3.10^{-2} M, pH 8,9 a été pratiquée, et le produit a migré vers l'anode. Il s'est toujours montré homogène, donnant la réaction de Zimmermann des 17-cétostéroïdes, contenant l'ion SO_4^{--} révélé après hydrolyse *in situ* ([14]) par la technique au rhodizonate alors qu'on n'a pas mis en évidence de PO_4^{---} [recherché selon ([15]) avant et après hydrolyse acide]. Tous ces critères physicochimiques ont été analogues à ceux de l'ester-sulfate de DHEA de synthèse (sous forme de sel de sodium) ([16]). Après hydrolyse à pH 4,7 la fraction éthérosoluble a été chromatographiée, isolée sous forme libre et acétylée, enfin authentifiée comme DHEA par spectrophotométrie infrarouge ([17]). Une hydrolyse acide complémentaire n'a libéré aucun autre 17-cétostéroïde.

40 ml de *plasma* ont été lyophylisés, et traités au Kumagawa par le dichlorométhane, puis le méthanol. 40 autres millilitres ont été directement extraits par le mélange éthanol-éther (5-1); la phase hydroalcoolique après séparation des protéines a été lavée à l'hexane et au dichlorométhane. Les deux extraits alcooliques ont été chromatographiés sur alumine et les éluats par les mélanges éthanol-acétone ont été étudiés avec les méthodes indiquées plus haut pour caractériser le sulfate de DHEA. Environ 600 μg de produit ont été isolés et caractérisés par chromatographie sur papier, électrophorèse, révélation du SO_4^{--}, réaction de Zimmermann et hydrolyse suivie de chromatographie sur papier de la DHEA libérée. La mesure de l'ester-sulfate par complexe avec le bleu de méthylène ([18]) a montré un rapport moléculaire sulfate/DHEA $\neq$ 1. Le produit dissous dans l'eau en a été extrait par le nor-butanol; il ne contenait pas de PO_4^{---}.

Dans le sang et dans l'urine, le cathion salifiant la deuxième fonction acide du SO_4^{--} de l'ester-sulfate de DHEA n'a pas été déterminé.

Par ailleurs dans le plasma, un « complexe » PO_4^{---}-17-cétostéroïde a été détecté.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) P. L. Munson, T. F. Gallagher et F. C. Koch, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 67.
(2) D. Malassis, E. E. Baulieu, S. H. Weinmann, O. Crepy et M. F. Jayle, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 447.
(3) O. Crepy, M. F. Jayle et F. Meslin, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 322.
(4) W. B. Talbot, J. Ryan et J. K. Wolfe, *J. Biol. Chem.*, 148, 1943, p. 593.
(5) J. Bitman et S. L. Cohen, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 351.
(6) R. Henry, M. Thevenet et P. Jarrige, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 897.
(7) C. J. Migeon et J. E. Plager, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 15, 1955, p. 702.
(8) K. Dobriner, *Conf. Metabolic aspects of Convalescence*, Trans. 8th, 1944, p. 109.
(9) G. W. Oertel et K. B. Eik-Nes, *Acta Endocrinol.*, 28, 1958, p. 293.

(10) G. W. Oertel et K. B. Eik-Nes, *Acta Endocrinol.*, 30, 1959, p. 93.
(11) G. Cavina et L. Tentori, *Bull. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 32, 1956, p. 1109.
(12) I. E. Bush, *Biochemical J.*, 67, 1957, p. 23.
(13) E. E. Baulieu, non publié.
(14) J. J. Schneider et M. L. Lewbart, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.
(15) F. Feigl, *Spots tests in inorganic analysis*, Elsevier publ. C°, 5e éd., 1958, p. 333.
(16) Préparé par M. R. Zelnick.
(17) Par M. S. H. Weinmann.
(18) A. J. Vlitos, *Contr. Boyce Thompson Instr.*, 17, 1953, p. 127.

(*Laboratoire de Chimie médicale,*
Faculté de Médecine, 45, *rue des Saints-Pères*, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence d'un système enzymatique lié aux microsomes du foie de Rat, permettant l'incorporation des acides aminés.* Note de M. **Jean-Pierre Zalta** et Mme **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les microsomes du foie de rat peuvent incorporer les acides aminés en l'absence de « pH 5 enzyme ». Après extraction par une solution de saccharose, les microsomes incorporent encore. L'addition aux microsomes extraits de la fraction soluble restaure à 80 % la capacité d'incorporer les acides aminés. L'incorporation ne semble pas exiger une activation des acides aminés.

Dans une précédente Note (1), nous avons décrit une méthode permettant de fractionner les microsomes de foie de rat.

L'utilisation combinée, ou non, de différents agents tensioactifs, permet d'obtenir des fractions qui conservent la capacité d'incorporer les acides aminés. Certaines de ces fractions présentent, après incorporation d'acides aminés marqués au carbone 14, une activité spécifique plus grande que celle d'autres fractions et que celle des microsomes ayant servi à les préparer.

Dans cette technique, le surnageant cellulaire est utilisé comme stabilisant. En effet, ces fractions peuvent incorporer les acides aminés, simplement en présence d'ions Mg^{++} et K^{+}, d'acide adénosinetriphosphorique (ATP) et d'acide guanosine-triphosphorique (GTP), en milieu tamponné à pH 7,5. Il est inutile d'ajouter le système enzymatique décrit par Hoagland, Zamecnick et col. (2) sous le terme de « pH 5 enzyme » et contenant des enzymes « activant » les acides aminés, sous forme d'adénosine monophosphate amino-acyle.

Nous avons constaté que la remise en suspension de ces fractions dans une solution de saccharose permet d'obtenir la dissolution d'une partie protéique. Cette partie soluble représente jusqu'au cinquième des protéines totales des microsomes. La présence de polyvinylpyrrolidone ou d'agents tensioactifs cationiques, dans la solution de saccharose, limite cette dissolution.

Le résidu non dissous perd environ les trois quarts de sa capacité d'incorporer les acides aminés. L'addition de la fraction soluble restitue cette capacité à 80 %.

Étant donnée la possibilité de préparer des fractions capables d'incorporer les acides aminés sans l'addition de système enzymatique, il nous semblait logique d'essayer de retrouver ces propriétés avec les microsomes intacts. En préparant avec soin les microsomes, selon la technique suivante, toutes ces propriétés se retrouvent :

Après excision du foie de rat, on broie rapidement à l'aide de l'appareil de Potter, dans une solution de saccharose 0,35 M. On procède à 0° par trois ou quatre passes du piston, répétées trois ou quatre fois. L'homogénat est centrifugé à 0° à 24 000 g pendant 20 mn. On décante le surnageant, en évitant d'entraîner les parties mal collées du culot résultant de la centrifugation. Ce surnageant est immédiatement centrifugé dans le rotor n° 40.3 de la centrifugeuse (Spinco modèle L) à la vitesse de 40 000 tours/mn (maximum de gravité 142 000 g) pendant 1 h. On décante le surnageant par retournement du tube lustéroïde, on essuie le tube qu'on rince par une solution glacée de saccharose. A l'aide d'un agitateur on étale le culot sur les parois du tube, puis on rince encore deux fois.

Les microsomes obtenus de cette façon ont les mêmes propriétés que celles des fractions résultant de l'action des agents tensioactifs :

1° Ils incorporent les acides aminés sans l'addition d'aucun système enzymatique; (Tableau I).

TABLEAU I.

Incorporation Leucine ^{14}C.

	Microsomes non traités.		Microsomes traités par Lissapol N
Présence surnageant cellulaire	Avec (*)	Sans	Sans
Coups par minute par milligramme de protéines compteur rendement 4 %	315	375	620

2° Cette incorporation nécessite des ions Mg^{++} et K^{+}, de l'ATP et du GTP.

3° Un broyage prolongé dans une solution de saccharose donne une fraction soluble et une fraction insoluble. La fraction insoluble incorpore quatre fois moins que les microsomes primitifs (Tableau II). La fraction soluble restaure à 80 % cette incorporation; elle est inactivée par chauffage à 100° pendant 3 mn.

On peut préparer une quantité importante de la fraction soluble, en remettant en suspension dans le surnageant cellulaire les microsomes extraits et en reprenant les opérations précédentes.

Discussion des résultats. — Les résultats montrent que :

1° On peut fractionner les microsomes en unités capables d'incorporer les acides aminés sans ajouter de système enzymatique.

2° Il existe un système enzymatique lié aux microsomes permettant l'incorporation des acides aminés. Cette incorporation ne semble pas nécessiter la présence d'enzymes activant les acides aminés.

En effet, la fraction insoluble après traitement au saccharose permet un échange du pyrophosphate marqué au ^{32}P avec l'ATP, mais cet échange n'est pas stimulé par l'addition d'acides aminés. La fraction soluble brute permet un faible échange qui lui, est stimulé par la présence d'acides aminés. La purification et l'étude de cette fraction, ainsi que l'extraction du système enzymatique présent dans la fraction insoluble, sont en cours.

TABLEAU II.

Incorporation Leucine ^{14}C en l'absence de surnageant cellulaire.

	Microsomes		
	non traités.	extraits.	extraits.
Présence extrait saccharose	Sans	Sans	Avec
Coups par minute par milligramme de protéines...	310	72	250

Conditions d'incubation : $MgCl_2$, 0,005 M ; KCl, 0,06 M ; ATP, 0,003 M ; GTP, 0,00025 M ; leucine (300 μc/mg), 0,75 μc, pH 7,5.

(*) Plus phosphocréatine 0,010 M et créatine kinase.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux décrits par Beljanski et Ochoa ([3]) qui ont isolé, à partir d'*Alcaligenes fæcalis*, une enzyme n'activant pas les acides aminés et permettant une incorporation importante dans les protéines des systèmes bactériens qu'ils préparent. Cette enzyme, très purifiée, peut remplacer la « pH 5 enzyme » pour l'incorporation des acides aminés dans les microsomes du foie de rat ([3]).

On peut donc, dans nos conditions expérimentales, sans qu'il y ait activation, sous forme d'adénosine monophosphate amino-acyle, incorporer les acides aminés dans les microsomes. Si, d'autre part, on considère les travaux de Lipmann, Zamecnik et col., on est conduit à penser, ou bien que l'incorporation ne nécessite aucune activation, ou bien qu'il existe plusieurs voies d'incorporation correspondant à des processus différents de la synthèse des protéines.

([1]) J. P. ZALTA, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1143.
([2]) M. B. HOAGLAND et al., *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 345.
([3]) M. BELJANSKY et S. OCHOA, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, New-York, 44, 1958, p. 1157.

(*École pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéides*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de quatre kinases spécifiques des diphosphonucléosides dans une préparation enzymatique d'origine bactérienne.* Note de M. **Mirko Beljanski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une fraction enzymatique d'origine bactérienne contient quatre kinases distinctes et spécifiques, chacune capable d'échanger un diphosphonucléoside avec le triphosphonucléoside homologue.

Il a été récemment montré qu'une préparation enzymatique isolée et purifiée à partir des extraits solubles d'*Alcaligenes fæcalis* active l'incorporation des acides aminés dans les protéines des fragments bactériens et des microsomes (1), (2). Je désignerai provisoirement cette fraction par le sigle EAA.

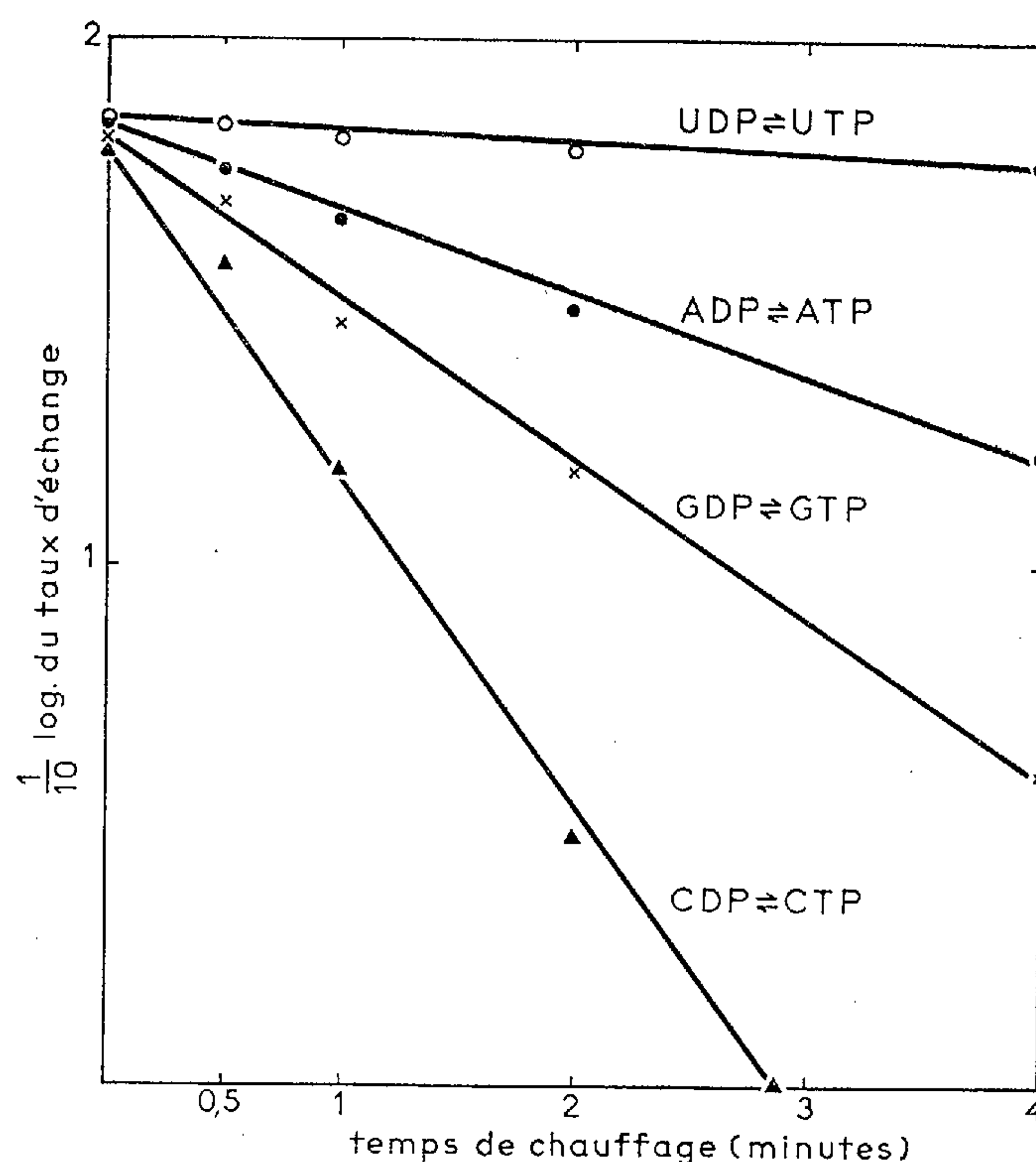
Après purification, la fraction EAA stimule fortement l'incorporation des acides aminés dans les protéines. De plus elle possède la propriété de catalyser l'échange rapide entre l'adénosine triphosphate (ATP) et l'adénosine diphosphate (ADP), échange déjà observé par Snoke et Bloch avec la synthétase du glutathion (3). Nous avons constaté qu'un échantillon de cette dernière (envoyé par le Professeur Bloch) ne remplaçait pas la fraction EAA dans l'incorportation des acides aminés. Il n'en reste pas moins que les deux systèmes enzymatiques restent très comparables, possédant l'un et l'autre à la fois la capacité d'activer la formation des liaisons peptidiques et de catalyser l'échange entre l'ATP et l'ADP. Nous avons poursuivi l'étude de l'activité transférasique de la fraction purifiée EAA. Il a paru essentiel d'étudier la réaction d'échange avec d'autres nucléotides ne possédant pas l'adénine comme base.

La présente Note résume des résultats montrant que la fraction EAA purifiée, active dans la biosynthèse des protéines, contient quatre enzymes distinctes et spécifiques capables d'échanger les diphosphonucléosides avec les triphosphonucléosides.

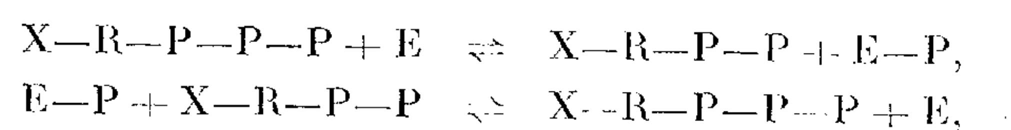
Les conditions expérimentales sont les suivantes : 5 μM de $MgCl_2$, 50 μM de tampon « Tris » pH 7,3, 0,5 μM de chaque nucléotide, 3 μg de fraction EAA. Volume final, 0,5 ml. Température, 34° C. Temps d'incubation, 10 mn. La réaction est arrêtée par l'acide trichloracétique, les nucléotides sont séparés par chromatographie sur papier (4), élués et la radioactivité mesurée. L'ADP était marqué en 8-^{14}C et le guanosine diphosphate (GDP), l'uridine diphosphate (UDP), et le cytidine diphosphate (CDP) par le phosphore radioactif en position terminale. Nous avons marqué les diphosphonucléosides à l'aide de la phosphorylase des polynucléotides mise à notre disposition par le Docteur Grunberg-Manago. L'absence de formation d'ATP en quantité décelable après incubation de la frac-

tion EAA avec l'ADP radioactif nous a montré que celle-ci ne contenait pas de myokinase.

Les résultats d'un type d'expérience calculés d'après De Moss et Novelli [5] sont présentés dans le tableau. La séparation par chromatographie n'étant pas parfaite des témoins en l'absence d'enzyme révelant un certain degré de contamination ont été retranchés.



L'examen de ce tableau montre que la fraction EAA est capable d'échanger très rapidement les quatre diphosphonucléosides avec les triphosphonucléosides correspondants. Les ions Mg^{++} sont indispensables à la réaction. Au cours de l'échange la concentration de chacun des nucléotides n'est pas modifiée. Une telle réaction ne semble pouvoir se produire que d'après le schéma suivant :



$$X—R—P—P—P + E \rightleftharpoons X—R—P—P + E—P,$$
$$E—P + X—R—P—P \rightleftharpoons X—R—P—P—P + E,$$

X, base purique ou pyrimidique du nucléotide.

Contrairement à la kinase des diphosphonucléosides décrite par Berg et Joklik [6] qui échange des nucléotides hétérologues, l'un contenant nécessairement l'adénine, la fraction EAA n'échange que des nucléoti des homologues,

ce qui ne peut s'expliquer selon le schéma précédent que par l'existence de quatre enzymes différentes. Nous avons donc cherché à différencier ces quatre activités d'après leurs coefficients d'inactivation thermique en portant une préparation enzymatique à 55° C pendant des temps variables (100 μg de fraction EAA par millilitre de tampon « Tris » pH 7,3, 0,05 M). L'échange pour chaque couple de nucléotides fut déterminé séparément. Les résultats sont présentés dans la figure.

On voit que l'inactivation de la préparation enzymatique EAA suit une loi monomoléculaire simple, mais les coefficients d'inactivation sont très différents pour chacune de ces activités. Ceci confirme directement que ces échanges sont dus chacun à une entité enzymatique distincte. Nous proposons d'appeler ces enzymes : adénosine-diphosphokinase, guanosine-diphosphokinase, cytidine-diphosphokinase, uridine-diphosphokinase.

L'ensemble de ces résultats montre que la fraction EAA, par ses quatre réactions d'échange diffère de la synthétase du glutathion qui, ainsi que nous l'avons observé, n'échange que l'ATP avec l'ADP. Ceci explique aisément l'incapacité de la synthétase du glutathion à remplacer notre fraction enzymatique EAA pour l'incorporation des acides aminés. En revanche il est remarquable de constater qu'un système enzymatique impliqué dans l'incorporation d'un grand nombre d'acides animés se montre capable d'activer le transfert du phosphore entre les quatre principaux nucléotides. Il est difficile de ne pas supposer qu'il y ait une association nécessaire entre cette activité phosphotransférasique et l'activité responsable de l'incorporation des acides aminés.

Échange diphosphonucléosides ⇌ triphosphonucléosides.

Temps d'incubation (mn).	Radioactivité (cm). ADP-ATP.		GDP-GTP.		UDP-UTP.		CDP-CTP.		% d'échanges.	μmoles/mg/prot/h.
0....	2506	0	15900	0	16080	0	11820	0	0	0
10...	1670	770	–	–	–	.	–	–	62	486
10...		–	10810	4806	–	–	–	–	61	483
10...	–	–	–	–	10700	5280	–	–	65	530
10...	–	–	–	–	–	–	7800	3800	58	430

(1) M. Beljanski et S. Ochoa, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 494.
(2) M. Beljanski et S. Ochoa, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 1157.
(3) J. E. Snoke et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 825.
(4) H. A. Krebs et R. Hems, *Biochim. et Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 172.
(5) J. A. De Moss et G. D. Novelli, *Biochim. et Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 49.
(6) P. Berg et W. K. Joklik, *J. Biol. Chem.*, 210, 1954, p. 657.

(Service de Biochimie cellulaire. Institut Pasteur, Paris.)

PARASITOLOGIE. — *Les Nématodes* Seuratoidea *nov. sup. fam., et l'origine des* Spirurida. Note (*) de M. **Alain G. Chabaud**, Mme **Yvonne Campana-Rouget** et M. **Edouard R. Brygoo**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Pour Chitwood et Chitwood (¹), l'origine des *Spirurida* est indépendante de celle des autres Phasmidiens parasites : « If we were to suggest any group as being similar to possible ancestors of the *Spirurida*, it would be the *Cylindrocorporidæ* (*Rhabditoidæ*) ». Nous croyons qu'une autre hypothèse rendrait mieux compte des particularités de l'ordre : admettre que les *Spirurida* ne dérivent pas directement de Nématodes libres, mais plutôt d'un groupe de Nématodes déjà adaptés au parasitisme.

En effet, on n'a jamais découvert de *Spirurida* primitifs, proches de formes libres. Les genres ou familles qu'on place à la base du phylum (*Camallanidæ*, *Dracunculidæ*, *Thelaziidea*) sont des formes archaïques, mais toujours hautement spécialisées par un ou plusieurs éléments complexes. De même, les cycles évolutifs les plus primitifs connus chez les *Spirurida*, correspondent d'emblée à des cycles très évolués de *Rhabditida*.

Or, il existe un certain nombre de genres, actuellement dispersés dans des familles variées, qui ont pour point commun une morphologie intermédiaire entre celle des *Cosmocercoidea* (superfamille où nous avons groupé les formes les plus primitives des *Ascaridina*) et celle des *Spirurida*.

Bien que la plupart de ces genres intermédiaires soient considérés actuellement comme des *Spirurida*, nous pensons que ce sont, en réalité, des *Ascaridina*.

Le genre *Seuratum* peut être pris comme exemple de tout le groupe : La bouche est triangulaire et non bilabiée comme il a été dit par erreur (²). L'œsophage est court et cylindrique, la musculature est platymyaire, le gubernaculum gros et les spicules relativement petits. L'œsophage des larves comprend une partie pharyngée étroite, un renflement antérieur peu prononcé, un isthme et un renflement postérieur. Tous les caractères plaident donc, de façon souvent très démonstrative, en faveur d'un rapprochement avec les *Ascaridina*.

L'analyse de 16 autres genres, dont la liste est donnée plus bas, conduit aux mêmes conclusions. Certains de ces genres sont actuellement classés dans les *Seuratidæ* (*Spirurida*), d'autres dans les *Quimperiidæ* (*Ascaridina*), mais la diagnose qu'il faut donner pour la famille des *Seuratidæ* coïncide en réalité avec celle des *Quimperiidæ*.

D'autres genres sont placés dans les *Thelaziidæ* : Le genre *Skrjabinelazia* est particulièrement intéressant par ses caractères très synthé-

tiques qui le font ressembler aux *Thelaziidæ* et même aux Desmidocercides et à certaines Filaires. L'existence de papilles céphaliques ventro-latérales, incompatibles avec les *Spirurida*, prouve cependant son appartenance aux *Ascaridina*. Le genre *Omeia* a été décrit par Hsü, sans que l'auteur pense à ses affinités possibles avec les *Ascaridina*, puis, récemment par nous-même, sous le nom d'*Harantinema*, sans que nous pensions à ses affinités avec les *Spirurida*. Quelques genres enfin sont placés dans le même groupe à titre provisoire, car, bien que très mal connus, ils semblent avoir une analogie avec les précédents.

Si l'ensemble ainsi formé doit être rattaché aux *Ascaridina*, à proximité des *Cosmocercoidea*, ses rapports avec des groupes variés de *Spirurida* sont indiscutables. Les affinités de certains genres sont particulièrement marquées avec les *Cucullanidæ*, qui sont à la limite extrême des *Spirurida*.

Ces 17 genres ne peuvent être inclus dans les *Cosmocercoidea*, d'autant plus que la définition de la superfamille deviendrait impossible. Il semble donc nécessaire de créer pour eux une superfamille particulière. La division en familles est peu souhaitable, car ils ne forment pas deux ou trois groupes, mais au moins six groupes ne contenant chacun que très peu d'espèces. Nous préférons donc les rassembler en une seule famille, divisée elle-même en six sous-familles. Nous proposons, sous forme abrégée, les définitions suivantes :

Seuratoidea nov. sup. fam.

Ascaridina ayant la plupart des caractères suivants : 1. Lèvres absentes ou très réduites; 2. Capsule buccale faible et petite, parfois pourvue de dents, ou grande, triangulaire, et non entourée par le tissu œsophagien; 3. Œsophage court, simple et cylindrique, ou court et divisé en deux parties; 4. Ventouse précloacale présente ou absente; 5. Deux spicules égaux ou subégaux; 6. Gubernaculum souvent très grand; 7. Œufs embryonnés ou non embryonnés à coque assez faible; 8. Développement inconnu. Peut être, premiers stades libres dans le milieu extérieur et hétéroxénie.

Une seule famille : *Seuratidæ* (Hall 1916 s. f.) Railliet 1916, dont la définition se confond avec celle de la superfamille et qui est divisée en six sous-familles de la façon suivante :

1° *Seuratinæ* Hall 1916 (= *Skrjabinuridæ* Gnédina 1933) : Œsophage simple, très court, enflé postérieurement. Queue courte. Parasites de Mammifères et d'Oiseaux. Genres : *Seuratum* Hall 1916, *Skrjabinura* Gnédina 1933, *Seuratinema* Johnston et Mawson 1941, (?) *Denticulospirura* J. et M. 1941 et (?) *Rictularina* J. et M. 1941.

2° *Skrjabinelaziinæ* nov. sub. fam. : Œsophage court, simple et cylindrique. Queue longue. Parasites de Reptiles. Genre unique : *Skrjabinelazia* Sypliaxova 1930.

3° *Gendriinæ* nov. sub. fam. : Œsophage simple, très court, enflé postérieurement. Mâle avec ventouse précloacale. Genres : *Gendria* Baylis 1930, *Paragendria* Baylis 1939 et *Buckleynema* Ali et Singh 1954.

4° *Pinginæ* (Hsü 1933 fam.) (= *Haplonematidæ* Sudarikov et Ryjikov 1952) : Œsophage cylindrique, court, la moitié postérieure ayant le même diamètre mais une structure différente de la moitié antérieure. Mâle avec ou sans ventouse précloacale. Parasites de

Poissons. Genres : *Pingus* Hsü 1933, *Cottocomephoronema* Layman 1933 et *Haplonema* Ward et Magath 1916.

5° *Quimperiinæ* Gendre 1928 : Œsophage cylindrique avec tiers antérieur nettement plus étroit que les deux tiers postérieurs. Mâle avec ou sans ventouse précloacale. Parasites de Poissons. Genres : *Quimperia* Gendre 1926, *Paraquimperia* Baylis 1934, *Ichthyobronema* Gnédina et Savina 1930 et (?) *Paraseuratum*, J. et M. 1940.

6° *Omeiinæ* Sobolev 1949 : Capsule buccale prismatique triangulaire. Œsophage cylindrique, simple. Intestin pourvu d'un cæcum. Parasites d'Amphibiens. Genre unique : *Omeia* Hsü 1933 (= *Harantinema* Chabaud et Brygoo 1958).

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) B. G. Chitwood et M. B. Chitwood, *An Introduction to Nematology*, 1950, 213 pages.

(2) Nous avons pu vérifier ce fait sur le matériel original de Seurat.

PARASITOLOGIE. — Paracercobodo hominis *gen. nov., sp. nov., nouveau parasite humain.* Note de MM. **Raymond Hovasse** et **Charles Combescot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'un de nous (Ch. Combescot), cultivant dans les voies génitales de Rattes préparées aux œstrogènes des *Trichomonas vaginalis* d'origine humaine, a eu la surprise d'obtenir, en plus de ces organismes classiques, de petits Flagellés nouveaux qu'il a pu isoler et maintenir en culture dans des conditions assez voisines de celles de *T. vaginalis.* En voici la description.

Il s'agit de petites cellules, plus longues que larges, mesurant en moyenne $5{,}5 \times 2{,}5\ \mu$, de forme irrégulièrement cylindrique, effilées aux extrémités, et surtout en arrière (*fig.* A). Elles sont susceptibles d'une importante métabolie, variable du reste d'une souche à l'autre.

Pour un Flagellé, le déplacement est relativement lent : il s'effectue par une reptation oscillante, le flagelle qui apparaît unique, tant au contraste de phases sur le vif, qu'après fixation et coloration, traînant vers l'arrière. Son insertion est très antérieure, presque terminale, se situant au-dessous d'un bec plus ou moins prononcé, et qui rappelle parfois celui d'un *Bodo.* Mais le fouet reste accolé au corps, presque rectiligne, pour se dégager ensuite près de l'extrémité, à la façon de celui d'un *Cercobodo.* Les déformations de la cellule s'accordent du reste avec celles qu'on sait communes dans ce genre, et si notre organisme avait possédé un flagelle antérieur, il eut été à classer sans hésitation dans ce genre.

La nutrition paraît à base de bactéries, sans qu'on reconnaisse un point de capture privilégié. Les proies envacuolées, dont nous comptons souvent jusqu'à 5 par cellule, rendent difficile l'étude cytologique, déjà malaisée en raison de la taille. Néanmoins (*fig.* B), on peut reconnaître la position antérieure du noyau et ses relations directes avec le flagelle.

Mais on ne voit distinctement ni cinétosome, ni parabasal. Il semble qu'il y ait un cône fibrillaire, la base apparente du fouet se montrant souvent élargie au contact du noyau. Il y a souvent des vacuoles, en arrière du noyau, sans que nous en ayons vu de contractiles.

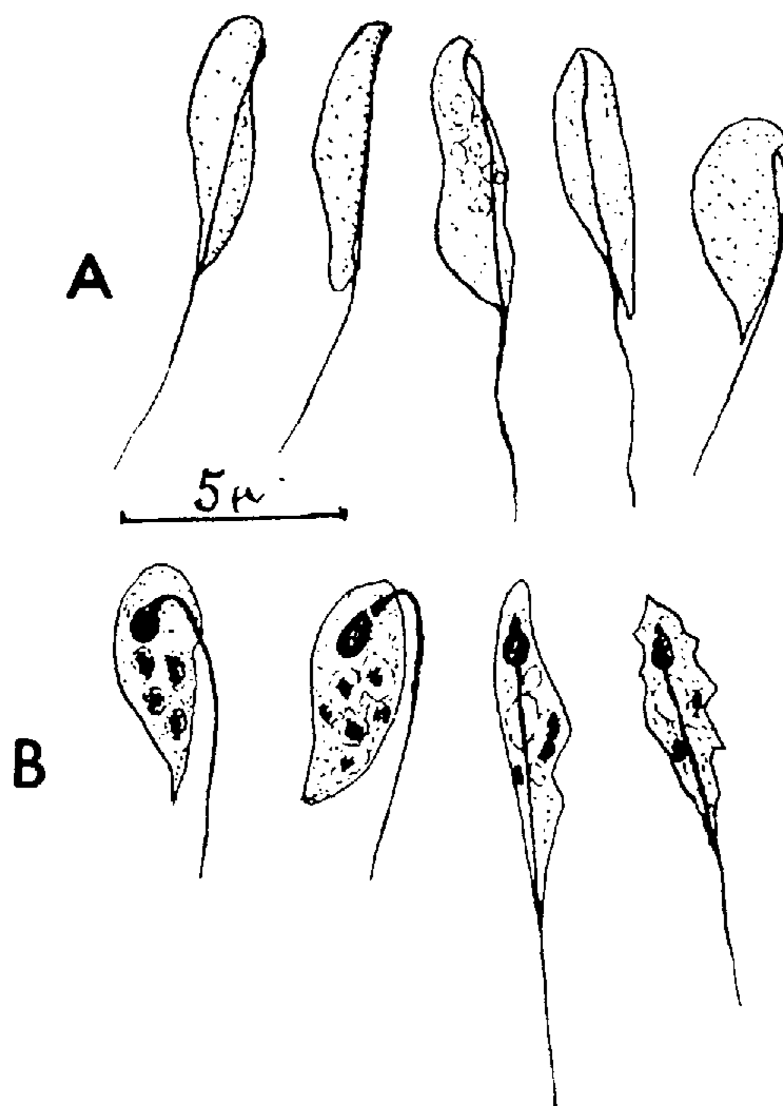


Fig. A. — *Paracercobodo hominis* silhouettes prises sur le vif.
Fig. B. — Après fixation osmique et coloration à l'hématoxyline ferrique.

La division longitudinale a été reconnue sur le vif, normalement précédée du doublement du fouet.

Des frottis desséchés après fixation osmique ont été examinés au microscope électronique : ils nous ont montré l'existence, au pôle flagellaire d'un court élément claviforme, ou en palette, ou même effilé, ne dépassant généralement guère le micron, et dont l'insertion converge vers celle du flagelle.

Il est logique de l'interpréter comme un flagelle antérieur que sa réduction rend invisible dans les conditions habituelles d'observation. Le fouet principal se montre d'autre part fait de deux zones successives, l'une proximale plus dense aux électrons, l'autre distale plus étroite et plus perméable. Ni l'une ni l'autre n'ont de mastigonèmes.

De ces faits nous pouvons conclure que l'organisme étudié est un Cercobodonidé, peu différent de *Cercobodo*. On sait qu'il existe des *Helkesimastix* dont le flagelle antérieur est net, mais réduit : la nouvelle forme marque un pas de plus dans la tendance régressive indiquée par ce genre.

Nous proposons de le désigner comme *Paracercobodo* gen. nov., avec la caractéristique suivante : Cercobodonidé à flagelle antérieur rudimentaire vu seulement au microscope électronique. *P. hominis*, espèce type nouvelle, parasite dans le vagin d'une malade de la région de Tours. Dimensions sur le vif : 6 à 6,5 μ × 2,5 à 3 μ. Fouet de 13 à 15 μ.

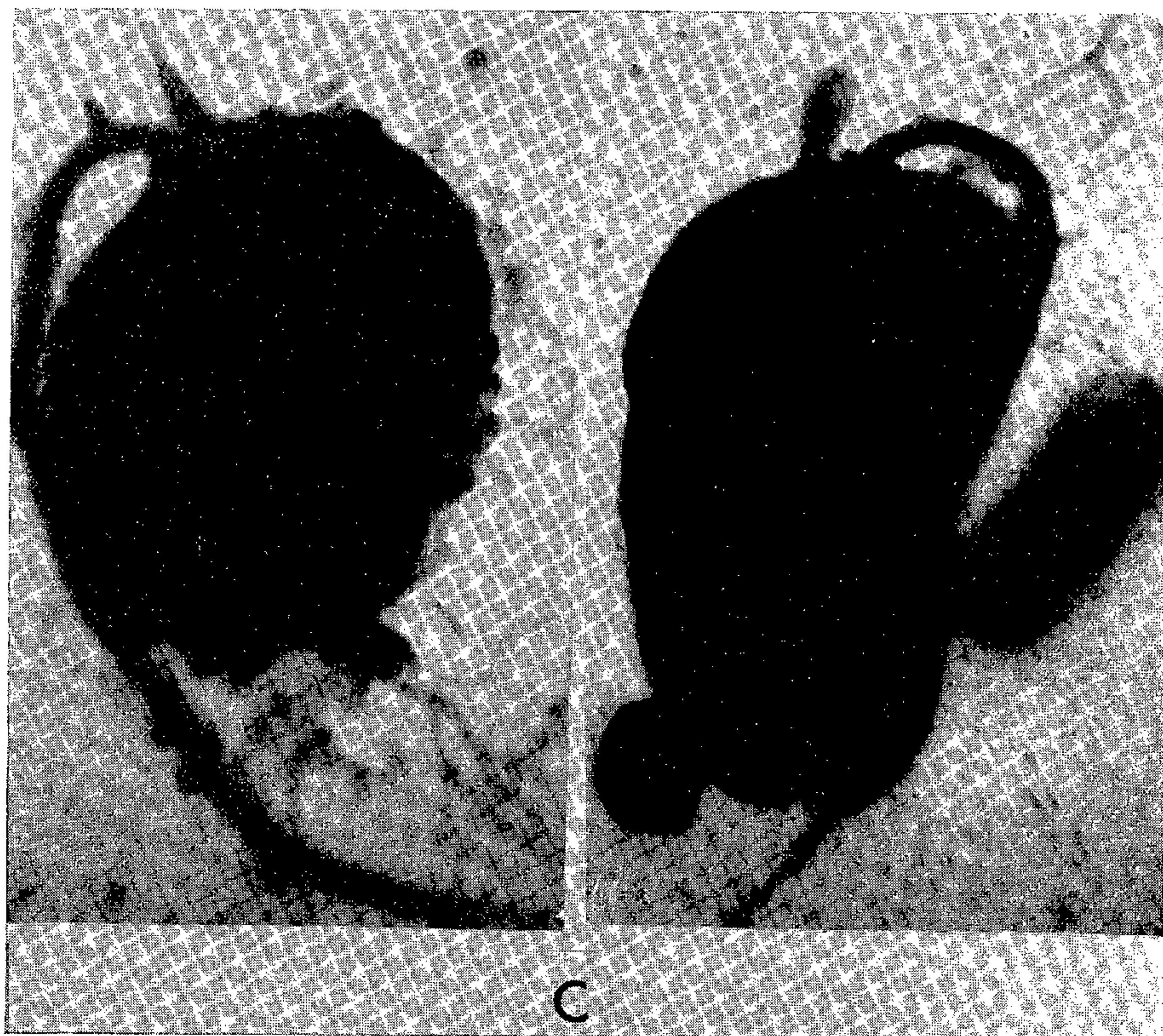


Fig. C. — Deux silhouettes au microscope électronique montrant le fouet normal et le flagelle antérieur rudimentaire. Sur la photo de droite, une bactérie touche la cellule (× 16 000).

Et nous ajouterons à la diagnose de la famille des *Cercobodonidæ* Hollande 1942 la mention : ...vie libre « ou parasitaire ».

BACTÉRIOLOGIE. — *Recherches sur les agglutinines antistaphylococciques naturelles des sérums de porcs.* Note de MM. **Rémy Richou**, **Claude Quinchon** et **Jean Pantaléon**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans un Mémoire antérieur [1], nous avons exposé les résultats que nous avons obtenus en étudiant le pouvoir agglutinant de sérums normaux de chevaux, de bovins et de moutons pour de nombreuses souches de

Souche de staphylocoque.	Titre des agglutinines pour les sérums de porcs n° :														
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
Dourieb...	o	o	o	o	o	1/100	1/33	1/15	1/100	1/33	o	1/5	1/15	o	1/15
Leturdu...	1/5	o	o	o	o	o	1/5	o	1/33	o	o	1/5	1/15	o	1/33
Londres...	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/330	1/500	1/100	1/100	1/330	1/33	1/500	1/1000	1/100	1/330
53.......	o	o	o	o	o	1/100	1/100	1/33	1/100	o	o	1/330	1/330	1/5	1/100
U.......	1/330	1/330	1/100	1/330	1/330	1/330	1/500	1/100	1/330	1/330	1/100	1/500	1/1000	1/100	1/500
Wood....	1/330	1/100	1/100	1/100	1/330	1/500	1/1000	1/100	1/500	1/500	1/500	1/1000	1/1000	1/100	1/500
11.......	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/500	1/100	1/100	1/100	1/100	1/330	1/1000	1/100	1/330
536......	1/100	1/33	1/33	1/33	1/33	1/33	1/100	1/33	1/100	1/33	1/33	1/15	1/33	o	1/33
10......	1/100	1/33	1/100	1/100	1/33	1/33	1/100	o	o	o	o	1/330	1/330	1/330	1/330
18......	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
19......	1/33	o	1/33	o	o	o	o	o	o	o	o	o	1/5	o	o
21......	o	o	o	o	o	1/33	1/100	1/33	1/33	o	o	1/500	1/500	o	1/100
27......	o	o	o	o	o	o	1/330	1/100	o	o	o	1/15	1/100	o	1/33
38......	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
41......	<1/330	1/33	o	1/15	1/15	1/33	1/100	1/100	1/100	1/15	1/15	1/100	1/100	<1/330	1/100
42......	1/100	1/100	o	o	o	1/100	1/500	1/100	1/100	1/100	o	1/500	1/330	<1/100	1/100
52......	—	o	o	—	—	o	o	1/5	—	o	—	o	o	—	o
55......	—	o	o	—	—	o	o	o	—	o	—	o	o	—	1/33
76......	—	1/100	1/100	—	—	1/330	1/500	1/100	—	1/100	—	1/100	1/500	—	1/100
86......	—	1/500	1/330	—	—	1/500	1/500	1/100	—	1/330	—	o	1/330		1/33
1......	—	1/15	1/33	—	—	1/100	1/100	1/33	—	1/33	—	1/33	1/100	—	1/33
3......	—	1/100	1/100		—	1/100	1/330	1/100	—	1/100	—	1/330	1/330	—	1/100
11......	—	1/15	1/100	—	—	1/33	1/330	1/100	—	1/5	—	1/500	1/500	—	1/330
12......	—	o	o	—	—	1/5	1/33	1/5	—	o	—	1/33	1/33	—	1/33

staphylocoques d'origines diverses. Dans la présente Note, nous rapportons les résultats enregistrés, dans les mêmes conditions, avec des sérums de porcs.

Nous avons utilisé les souches de staphylocoques suivantes :

2 souches : Dourieb et Leturdu, provenant de lésions staphylococciques humaines;

la souche Londres, employée pour le titrage des antibiotiques;

une souche, n° 53, isolée de lésions staphylococciques du Chien;

une souche, U, ayant pour origine une mammite staphylococcique des bovidés;

3 souches : Wood, H, et 556, suspectes d'avoir causé des intoxications alimentaires;

12 souches isolées de produits carnés : nos 10, 18, 19, 21, 27, 38, 41, 42, 52, 55, 76, 86 et 4 souches, recueillies au niveau du revêtement cutané de porcs destinés à l'alimentation : nos 1, 3, 11, 12.

Les taux d'agglutination obtenus, pour les 15 sérums de porcs examinés, varient surtout avec la souche de staphylocoque utilisée, sans qu'on puisse, pour une souche donnée — comme nous l'avons antérieurement constaté pour les sérums normaux de chevaux, de bovins ou de moutons — établir de rapport entre ses caractères pathogènes et son agglutinabilité. Toutefois, les taux d'agglutination constatés avec les sérums de porcs sont, en général, plus faibles et moins réguliers que ceux enregistrés avec les sérums des autres espèces.

La différence d'agglutinabilité, par les sérums de porcs normaux, des staphylocoques d'origines multiples (isolés de lésions staphylococciques humaines, de lésions staphylococciques du Chien, d'aliments carnés, recueillis au niveau du revêtement cutané de porcs d'abattoir ou suspects d'avoir causé des intoxications alimentaires) ne permet donc pas de distinguer les staphylocoques pathogènes (entérotoxiques ou non) des microcoques banaux. Le tableau ci-contre rend compte des résultats obtenus.

(1) R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 1959 (sous presse).

VIROLOGIE. — *Étude quantitative des propriétés immunigènes du virus aphteux « lapinisé ». Vaccination antiaphteuse par virus vivant chez les Bovins.* Note de MM. **Alain Paraf**, **Jean Asso**, **Jean Verge**, Mme **Léone Dhennin** et M. **Louis Dhennin**, transmise par M. Gaston Ramon.

Une souche de virus aphteux de type C a subi 135 passages sur lapins de plus en plus âgés. L'étude réalisée par inoculation du virus vivant à 180 bovins montre qu'à mesure qu'augmente le nombre de passages sur lapins, plus rares et plus bénins sont les accidents post-vaccinaux, tandis que reste inchangé le pouvoir immunigène.

Nos études [1], [2], [3], sur l'adaptation du virus aphteux de type C « Loupoigne » au lapin, nous ont permis d'obtenir, par passages successifs sur animaux de plus en plus âgés, une souche perdant graduellement sa virulence pour l'espèce bovine et conservant pour celle-ci un pouvoir antigénique élevé. Poursuivant cette recherche, nous relaterons ici les expériences qui mettent en évidence le pouvoir immunigène de cette souche.

Protocole expérimental. — Le virus utilisé comme vaccin est représenté par du muscle de lapin aphteux, conservé à — 20° pendant un ou deux mois. Dans une expérience nous nous sommes servis du tissu lyophilisé. Le virus est titré préalablement à la vaccination :

1° sur souriceaux [nous employons le tissu dont le titre calculé selon la méthode de Skinner [4] est au moins égal à 10^8];

2° sur bovins [les titres obtenus selon la technique de Henderson [5] étaient $10^{5,8}$ au 56e passage, 10^4 au 74e passage, 10^3 au 87e passage et $10^{3,5}$ aux 104e, 124e et 136e passages].

Le tissu virulent est broyé à sec au mortier, puis mis en suspension dans du sérum physiologique tamponné à pH 7,6, aux concentrations recherchées et les suspensions sont filtrées sur gaze avant d'être utilisées sous le volume de 5 ml par animal.

Les voies d'inoculation sont ou sous-cutanée ou intramusculaire. Les doses varient de 10^4 DL 50 (dose léthale 50) à 5.10^7 DL 50 souriceau.

La vaccination est réalisée sur des bovins provenant de fermes bretonnes indemnes de fièvre aphteuse depuis plusieurs années, les animaux n'ont jamais été vaccinés contre la maladie. Les vaches sont tenues séquestrées jusqu'au moment de l'abattage et sont examinées chaque jour. 21 jours après la vaccination les animaux subissent l'épreuve virulente en même temps que des témoins non vaccinés introduits, soit le premier jour (témoins de vaccination), soit le 21e jour (témoins d'épreuve).

L'épreuve consiste en une double injection intra-linguale de 10 000 doses minimales infectantes de virus C « Loupoigne » d'origine bovine. Tous les animaux sont abattus 5 à 7 jours après l'épreuve et examinés pour rechercher les lésions aphteuses apparues.

Résultats. — 1° Sur 33 témoins d'épreuve, 27 présentèrent une fièvre aphteuse généralisée sévère, soit 80 %.

2° Pour les témoins de vaccination : au 56e passage 4 sur 8 animaux contractèrent la fièvre aphteuse; au 74e passage, 0 sur 4; au 87e passage, 4 sur 8; au 104e passage, 0 sur 4; au 124e passage, 5 sur 14; au 136e passage, 0 sur 4.

3° La maladie post-vaccinale fut observée avec des doses égales ou supérieures à 10^6 DL 50 souriceau chez 7 vaches sur 10 au 56e passage;

13 sur 38 au 74e passage; 9 sur 18 au 87e passage; 16 sur 28 au 104e passage; 12 sur 50 au 124e passage; 2 sur 14 au 136e passage.

10^7 DL 50 *souriceau, voie sous-cutanée.*

Nombre de passages.	Nombre d'animaux.	Fièvre aphteuse (*).	Épreuve. Généralisés.	Immunisés (**).
56	5	2	1	2
74	9	0	7	2
87	6	2	1	3
104	7	4	0	3
124	7	1	2	4

(*) Fièvre aphteuse post-vaccinale.
(**) Sont exclus les animaux ayant présenté une fièvre aphteuse post-vaccinale.

Deux points sont à souligner :

a. ces accidents sont beaucoup plus fréquents lorsque le virus est introduit par voie intramusculaire qu'inoculé par voie sous-cutanée : au 124e passage, 9 animaux sur 20 sont infectés après vaccination intramusculaire, 3 sur 30 après vaccination sous-cutanée;

b. ces accidents, graves lorsque le virus a subi un faible nombre de passages, sont généralement bénins après le 100e passage.

Parfois on note l'apparition d'un seul aphte, plus souvent localisé à l'un des espaces interdigités qu'à la muqueuse buccale.

4° Le pourcentage des animaux immunisés en l'absence de réaction post-vaccinale décelable s'élève régulièrement à mesure qu'augmente le nombre de passages subis par le virus chez le Lapin. Pour des lots comportant 12 à 24 bovins inoculés avec des doses de virus comprises entre 10^4 et 10^7 DL 50 souriceau par voie sous-cutanée ou intramusculaire, nous obtenons les résultats suivants :

Nombre de passages	56.	74.	87.	104.	124.
% des vaches vaccinées :					
voie Sous-cutanée	10	30	45	56	58
voie Intra-musculaire	–	25	15	15	40

Conclusions. — Le virus aphteux de type C « Loupoigne » ayant subi 136 passages sur lapins ne perd en rien de sa valeur immunigène. Par l'artifice qui consiste à augmenter progressivement l'âge des lapins réceptifs, nous conservons à la souche un reliquat de virulence pour le bovin, afin que le virus garde son pouvoir de multiplication au sein de cet hôte. Les doses les plus favorables sont actuellement de 10^6 à 10^7 DL 50 souriceau. La voie d'introduction du virus-vaccin présente une importance certaine : la voie sous-cutanée suscite moins d'accidents, mais la voie intramusculaire se révèle plus fidèle. Le pouvoir de contagiosité du virus « lapinisé » semble faible.

Des expériences préliminaires montrent que le virus-vaccin peut être utilisé après lyophilisation et ne protège pas les animaux à l'égard des types O et A.

(1) J. VERGE, A. PARAF, L. DHENNIN, L. DHENNIN et J. ASSO, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3098.
(2) A. PARAF, J. ASSO et J. VERGE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3698.
(3) A. PARAF, J. VERGE, L. DHENNIN, L. DHENNIN et J. ASSO, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1145.
(4) H. H. SKINNER, *Proc. Roy. Soc. Med.*, 44, 1951, p. 15.
(5) W. M. HENDERSON, *Thèse*, Université d'Edimbourg, 1945.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 22 décembre 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Henri Heslot, Triticum ispahanicum :* une nouvelle espèce de Blé cultivé originaire d'Iran :

Page 2477, dans le titre de la Note, *au lieu de* hispahanicum, *lire* ispahanicum.

(*Comptes rendus* du 22 décembre 1958.)

Note présentée le même jour, de MM. *François du Mesnil du Buisson* et *Louis Dauzier,* Maintien du pouvoir fécondant du sperme de Verrat en présence de gaz carbonique :

Page 2474, en note ([b]), du tableau, *au lieu de* 15 jours ou plus après l'insémination, *lire* 45 jours ou plus après l'insémination.

Page 2474, avant-dernière ligne du texte, *au lieu de* 27 et 50 %, *lire* 72 % et 50 %.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1959.

Travaux de M. R. Poisson : *Faunistique.* — Extraits de la *Société Linéenne de Normandie*, 7e série, t. III, 1920 : *Gigantisme chez une Grégarine* (Cephaloidophora talitri *Mercier*), par Raymond Poisson; 8e série, t. II, 1929 : *A propos de l'insertion superficielle de certaines Laboulbéniales sur leurs hôtes et sur la présence en Normandie de* Laboulbenia fasciculata *Peyritch* (= brachiata *Thaxter*) *parasite de* Leistus fulvibarbis *Dej.* (*Coléopt.* Carabidæ), par Raymond Poisson; 2 tirages à part, 22 cm.

Extraits des *Comptes rendus des séances de la Société de Biologie.* T. LXXXIII, 1920 : *Cycle évolutif de la Grégarine du Talitre* (Cephaloidophora talitri *Mercier*), par Raymond Poisson. *A propos d'une Grégarine parasite du tube digestif* d'Orchestia littorea *Mont., rapportée au genre* Didymophyes, par Raymond Poisson. T. LXXXIV, n° 2, 1921 : Cephaloidophora echinogammari n. sp. *Grégarine parasite du tube digestif* d'Echinogammarus berilloni *Catta*; *Répartition géographique de ce gammaride. Remarque sur* Frenzelina mercieri n. sp., par Raymond Poisson. T. LXXXIV, 1921 : *Sur un Infusoire du genre* Balantidium, *parasite du tube digestif* d'Orchestia littorea. *Mont.*, par Raymond Poisson. T. LXXXV, 1921 : *Grégarines de crustacés amphipodes. Sur les Grégarines parasites du tube digestif du* Gammarus pulex *L.*, par Raymond Poisson. Lankesteria cyclopori n. s. p. *Grégarine parasite de* Cycloporus maculatus *P. Hallez*, par Raymond Poisson. T. LXXXIX, 1923 : *Un cas d'épithélioma contagieux chez un oiseau sauvage* (Prunella modularis *L.*), par L. Mercier, Raymond Poisson. T. CII, 1929 : *A propos de l'*Anophrys Maggii *Cottaneo, infusoire parasite du sang du* Carcinus mænas *L.* (*crustacé décapode*); *sur son identité avec l'*Anophrys sarcophaga *Cohn*, par Raymond Poisson. T. CIII, 1930 : *Sur un* Herpetomonas *parasite en Normandie de* Spilostethus (Lygæus) saxatilis (Scop.) (*Hémiptère* Lygeoideæ). *A propos des Phytoflagelloses*, par Raymond Poisson. T. CV, 1930 : *Sur l'existence, dans le sang des Crabes, de Péridiniens parasites* : Hematodinium perezi N. G., N. S. P. (Syndinidæ), par Edouard Chatton, Raymond Poisson. T. CVI, 1931 : *Recherches sur le cycle évolutif des* Amœbidium (Eccrindeæ Amœbidina), par Raymond Poisson. T. CXIII, 1933 : *Sur une Vampyrelle s'attaquant aux clostéries*, par Raymond Poisson, G. Mangenot. T. CXIV, 1933 : *Nouvelles observations sur la cytologie des Euglènes*, par Pierre-Paul Grassé, Raymond Poisson; 13 tirages à part 25 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 MARS 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les troubles du métabolisme lipidique observés chez le Lapin au cours de l'intoxication phalloïdienne; influence de l'acide thioctique.* Note de M. **Léon Binet**, Mlles **Madeleine Marquis** et **Denise Quivy** (1).

Dans l'intoxication phalloïdienne étudiée chez le Lapin, une hypolipémie transitoire a parfois été notée dans les 24 premières heures. L'hyperlipémie ultérieure, constante, déjà signalée par l'un de nous, a été confirmée par le dosage opacimétrique des β-lipides selon Burstein, et retrouvée sur les lipidogrammes. Administré préalablement, l'acide thioctique intensifie cette hyperlipémie.

Au cours d'un précédent travail (2), nous avons constaté que l'acide thioctique ou α-lipoïque, dont nous escomptions un effet antistéatogène, intensifiait au contraire l'hyperlipémie provoquée chez le lapin par l'injection intra-veineuse d'un agent tensio-actif (tween 80). L'accroissement moyen pour 100 des lipides totaux plasmatiques (dosés selon Delsal) atteignait en effet 425,4 % chez les animaux recevant acide thioctique et tween, alors que, chez les lapins uniquement traités par le tween, cet accroissement n'était que de 278 %.

Il nous a paru intéressant de rechercher l'effet éventuel de l'acide thioctique sur l'hyperlipémie du Lapin dans l'intoxication phalloïdienne. Dès 1952, l'un de nous (3) avait signalé l'apparition, à un stade assez tardif (28 à 48 h après l'injection d'une dose mortelle d'amanite phalloïde), d'une hypercholestérolémie marquée. Les modifications des teneurs en composés lipidiques ont ensuite été étudiées en détail dans le plasma sanguin (4), le foie (5) et le muscle (6) des animaux intoxiqués.

Techniques et résultats. — Comme dans les essais antérieurs, l'alcoolature d'amanite phalloïde a été administrée par voie sous-cutanée. La dose choisie de 0,40 cm³/kg permet une survie assez longue, dans la majorité des cas, pour qu'on puisse effectuer les explorations projetées.

A. Sur le sérum provenant de sang prélevé à la veine marginale de l'oreille, les β-lipides ont été dosés, par précipitation avec l'héparine, selon la technique de Burstein et Samaille [7]. Ces recherches ont été réalisées sur divers échantillons prélevés à différents intervalles après le début de l'intoxication.

Sur six animaux servant de témoins, nous avons vérifié au préalable que le traitement à l'acide thioctique n'apportait aucune perturbation au métabolisme lipidique du sérum.

Le tableau suivant, qui résume nos expériences, indique, pour chacun des lots étudiés, le taux initial et le taux maximum des β-lipides, le moment (en heures après l'injection d'amanite) où apparaît ce maximum, et le résultat de l'intoxication.

TABLEAU I.

N° du lapin.	β-lipides (g/l). Taux initial.	β-lipides (g/l). Taux maximum.	Moment où apparaît le taux maximum (h).	Résultat de l'intoxication.
	1er lot : Amanite seule (*).			
1	2,10	4,90	87	Survie
1 *bis*	2,26	3,08	47	»
3	2,56	6,00	63	»
6	1,62	3,30	25	Mort entre 33 et 47 h
7	1,96	4,48	56	Survie
16	0,39	1,03	68,5	»
23	1,20	4,10	137,5	»
24	0,80	6,00	90	»
	2e lot : Acide thioctique + amanite.			
12	2,18	8,80	72,5	Survie
13	1,70	3,32	24	Mort en 32-49 h
14	2,04	6,00	92	Survie
15	1,24	3,60	43	»
18	1,14	6,68	41,5	»
20	2,62	6,82	196	»
21	0,46	17,00	64	Mort en 64-70 h
25	1,30	6,68	22,5	Survie
26	2,02	6,16	40	»

(*) En outre, dans cette série expérimentale, quatre animaux sont morts avant que ne se manifeste l'hyperlipémie escomptée.

Bien que les taux initiaux ne soient pas équivalents dans les deux séries expérimentales, les populations envisagées ne sont pas significativement différentes. Ce point étant acquis, nous avons comparé entre eux les taux maxima des lots 1 et 2, et nous avons constaté qu'il existait une différence significative entre les deux.

On peut donc admettre que l'acide thioctique intensifie les hyperlipémies de l'intoxication phalloïdienne.

Il convient de signaler que, dans 7 cas sur 26, une légère hypolipémie s'est manifestée, à un stade précoce de l'intoxication. Celle-ci est illustrée par les figures 1 et 2, sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

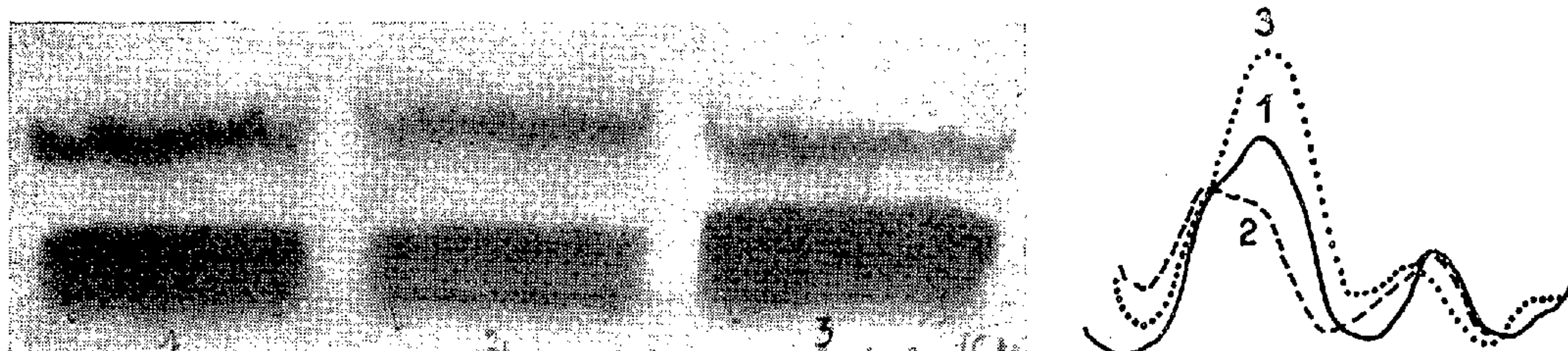


Fig. 1. — Lipidogramme du lapin n° 1.
De gauche à droite : 1, état initial; 2, 47 h après amanite; 3, 63 h après amanite.
Fig. 2. — Intégration du lipidogramme de la figure 1.
Les résultats du dosage opacimétrique sont respectivement 2,10, 1,50 et 4,24 g/l pour les échantillons 1, 2 et 3.

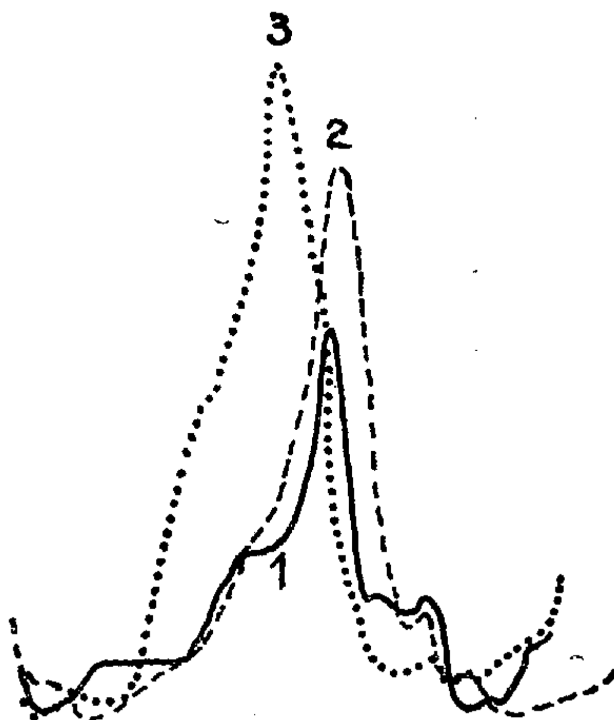


Fig. 3. — Lapin n° 3, intoxiqué par l'amanite. Les taux trouvés pour les β-lipides sont, respectivement, de 2,56 (avant = 1), de 4,60 (éch. 2) et 6,00 (éch. 3). Les échantillons 2 et 3 proviennent de sang prélevé 47 et 63 h après l'amanite.

B. Les lipidogrammes ont été enregistrés, sur 60 mm³ de sérum, par électrophorèse sur papier. Nous avons utilisé l'appareil Lerès et le papier Whatman n° 1. La durée de passage du courant était de 5 h. La bande, colorée au noir Soudan selon les techniques habituelles, indique essentiellement l'existence de deux bandes : l'une, plus rapide et moins intense, concerne les α-lipides; l'autre est beaucoup plus marquée, et représente les β-lipides.

A l'aide d'un intégrateur (photomètre monocellulaire de Rebeyrotte), nous avons ensuite enregistré les lipidogrammes obtenus. L'accident

principal, correspondant aux β-lipides, a seul été reproduit dans les figures 2, 3, 4 et 5, qui permettent de comparer, entre eux, différents sérums provenant d'un même sujet. Les taux des β-lipides dosés par opacimétrie sont reportés, à titre indicatif, dans la légende des figures.

Les figures 1 et 2, rappelons-le, illustrent l'hypolipémie transitoire de l'intoxication phalloïdienne.

La figure 3 (lapin 3) illustre l'hyperlipémie après amanite, les figures 4 (lapin 15) et 5 (lapin 21) l'hyperlipémie d'animaux ayant reçu acide thioctique + amanite.

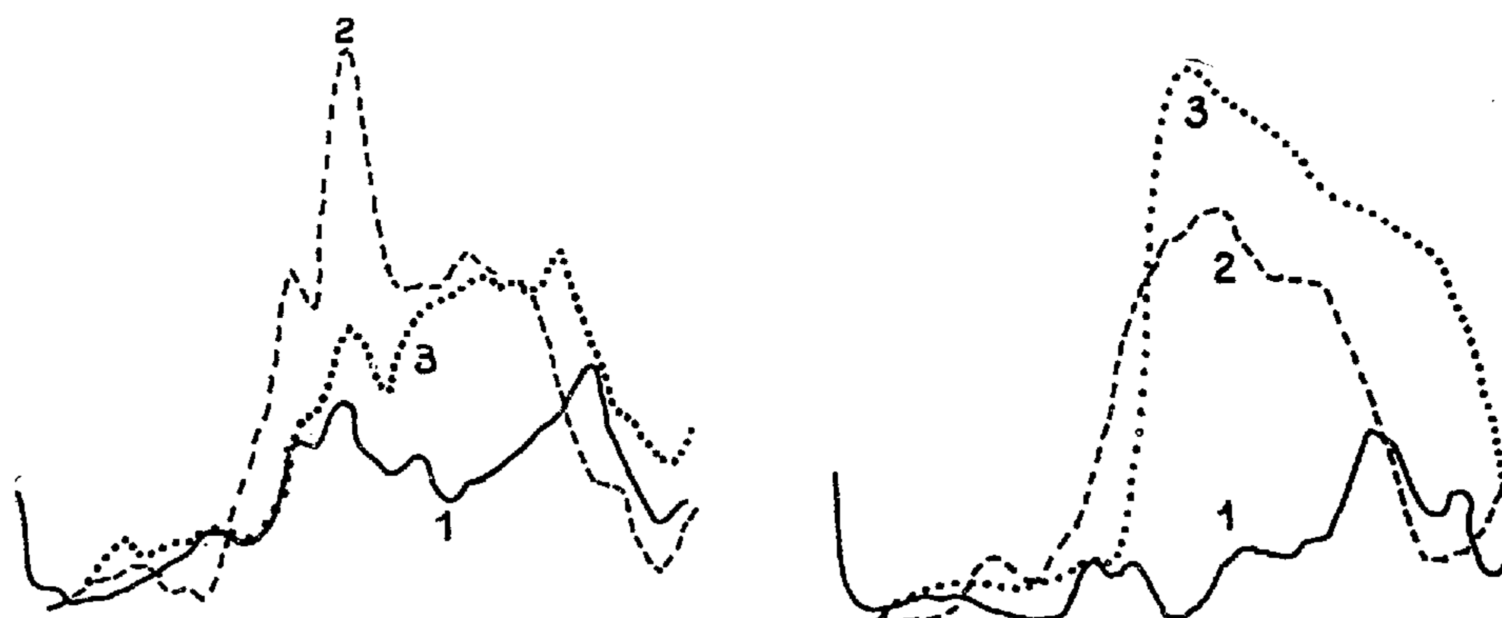


Fig. 4. — Lapin n° 15, traité par acide thioctique, puis amanite. Les taux de β-lipides trouvés sont respectivement de : 2,88 (avant = 1), 3,60 (éch. 2 = 43 h après amanite) et 1,92 (éch. 3 = 139 h après amanite).

Fig. 5. — Lapin n° 21, traité par acide thioctique + amanite. Les taux de β-lipides trouvés sont respectivement de 0,42 (avant = 1), 6,48 (éch. 2 = 46 h après) et 17,00 (éch. 3 = 64 h après amanite).

On sait que certains auteurs avaient attribué à l'acide thioctique un effet protecteur dans l'intoxication par le tétrachlorure de carbone ou par le phosphore. Des recherches récentes n'ont pas confirmé cette action [8]. Sur le rôle éventuel de cet acide dans les intoxications phalloïdiennes, nous ne pouvons, étant donné le petit nombre d'animaux soumis à l'expérience, tirer, à coup sûr, aucune conclusion.

Mais l'intensification de l'hyperlipémie que détermine ce composé est significative chez le Lapin amené à subir une intoxication par l'amanite phalloïde.

Bien que nous ne soyons pas actuellement éclairés sur son mode d'action, nous nous croyons autorisés à conclure que l'acide thioctique n'est pas capable de remédier à l'accumulation passive des lipides vraisemblablement conditionnée par l'amanite.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Pradel, C. N. R. S.

(2) L. Binet, M. Marquis et D. Quivy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3398.

(3) L. Binet et M. Leblanc, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 279; M. Leblanc, *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, Paris, 1952.

(4) L. Binet, M. Leblanc et J. Hrachovec, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 467.
(5) L. Binet, J. Hrachovec et M. Leblanc, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 692.
(6) L. Binet, J. Hrachovec et M. Leblanc, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 339.
(7) M. Burstein et J. Samaille, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2185.
(8) C. Coury, A. Gajdos, F. Thibault et H. Schimmel, *Thérapie*, 1959 (sous presse). Signalons aussi que l'action favorable en thérapeutique dans les hépatopathies, signalée par certains auteurs italiens, n'a pas été retrouvée par H. Roth et A. Cruchaud, *Rev. Méd. Suisse rom.*, 77, 1957, p. 574.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse de dérivés cyclopropaniques polyfonctionnels.* Note (*) de M. **Max Mousseron**, Mlle **Renée Fraisse**, MM. **Robert Jacquier** et **Gérard Bonavent**.

Les esters α halogénés réagissent en milieu basique sur les composés à double liaison activée par un groupement électrophile, avec formation d'esters cyclopropaniques. Le rendement souvent très bon est dépendant de la base utilisée.

Nous avons reporté (1) les résultats concernant l'action d'esters α halogénés sur différents composés à double liaison en milieu basique. Nous présentons ici une étude générale de cette réaction signalée une seule fois dans la littérature (2). Parmi les agents basiques utilisés, citons l'éthylate de sodium dans l'éthanol (A), le tertiobutylate de potassium dans le tertiobutanol (B), le tertiotubutylate de potassium sec (C), l'amidure de sodium dans le toluène (D). Dans ce dernier cas on utilise les réactifs en quantités équimoléculaires, pour les autres cas on utilise un excès de 25 % de produit éthylénique. Nous avons particulièrement étudié, d'une part, les bromomalonate d'éthyle et chloroacétate d'éthyle comme esters halogénés, d'autre part l'acrylate d'éthyle, l'acroléine, l'acrylonitrile, la méthylvinylcétone, le bromométhylate de la base de Mannich de l'acétone, les crotonate d'éthyle et crotonaldéhyde, les méthacrylate d'éthyle et méthacroléine, les fumarate et maléate d'éthyle, enfin le cinnamate d'éthyle comme produits éthyléniques.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après où sont rassemblés les rendements et la nature des composés obtenus (I), (II), (III), (IV) suivant l'agent basique utilisé (A), (B), (C), (D).

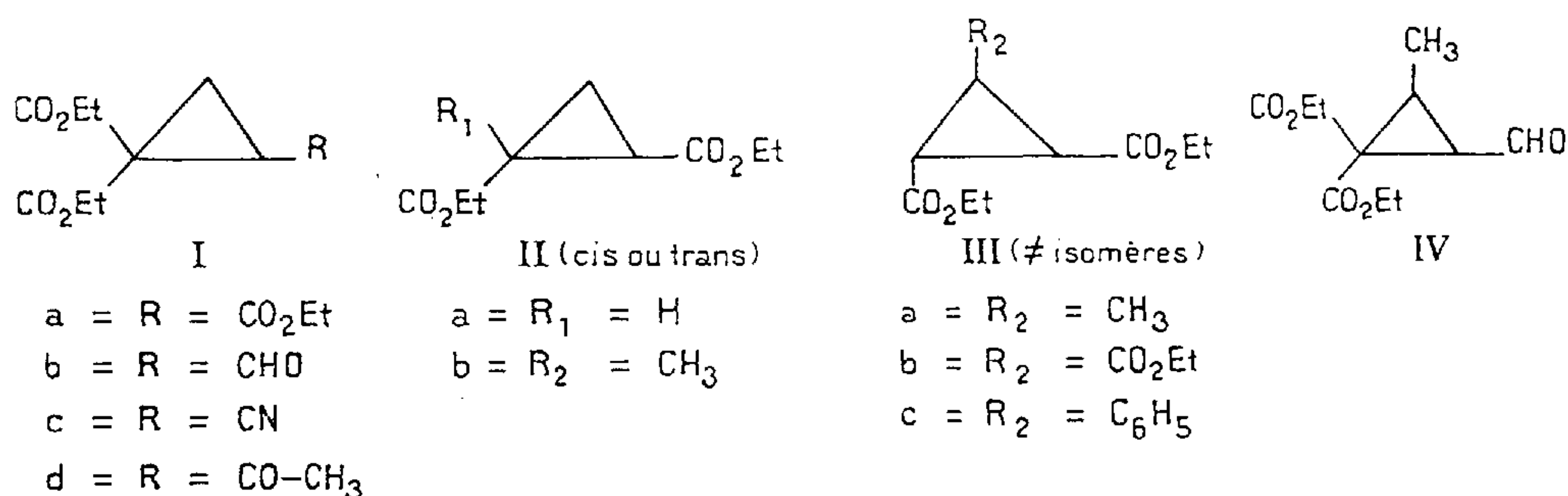
Les identifications des produits formés reposent sur les données suivantes :

1° *Cas du bromomalonate d'éthyle.* — Les produits de sa réaction sur l'acrylate d'éthyle ($\acute{E}_{15}$ 162-165°) et sur l'acrylonitrile ($\acute{E}_{15}$ 158-160°) s'hydrolysent en acide cyclopropanetricarboxylique-1.1.2 (F 189°) (3) qui conduit à l'anhydride cyclopropanedicarboxylique (F 58°, trouvé %, C 48,40; H 3,40) lui-même hydraté en diacide cis correspondant (4) (F 139°, trouvé %, C 46,2; H 4,52).

Les produits de sa réaction sur l'acroléine [(É$_{18}$ 151°), DNP, F 137°) (trouvé % N 14,14), semicarbazone F 136° (trouvé % N 15,32)] déjà obtenu par la même méthode (A) mais non identifié comme dérivé cyclopropanique ([3]), et sur la méthylvinylcétone [(É$_{18}$ 157°; F 38°) (trouvé %, C 57,95; H 7,10) DNP, F 140° (trouvé % N 13,60)] après oxydation et saponification conduisent aux résultats précédents.

Le produit de sa réaction avec la base de Mannich de l'acétone donne la même DNP, F 140° que la vinylméthylcétone.

	$CO_2Et\,CHBr{-}CO_2Et$.			$CH_2Cl{-}CO_2Et$.				
$CH_2{=}CH{-}CO_2Et$	(A) 50 %	(B) 50 %	(I*a*)	(A) 7 %	(B) 30 %	(C) 55 %	(D) 45 %	(II*a*)
$CH_2{=}CH{-}CHO$	(A) 65	(B) 50	(I*b*)		(B) ≠ 0	(C) ≠ 0		
$CH_2{=}CH{-}CN$	(A) 35		(I*c*)		(B) ≠ 0			
$CH_2{=}CH{-}COCH_3$	(A) 50	(B) 7	(I*d*)		–			
$Br(CH_3)_3N{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$	(A) 7	(B) 8	(I*d*)		–			
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CO_2Et$ trans	(A) ≠ 0				(B) 11 %	(C) 15 %	(D) 6 %	(III*a*)
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$ trans	(A) 60 %	(B) 30 %	(IV)		(B) ≠ 0			
$CH_2{=}CH(CH_3)CO_2Et$	(A) ≠ 0				(B) 7 %	(C) 10 %		(II*b*)
$CH_2{=}CH(CH_3)CHO$	(A) ≠ 0				–			
$CO_2EtCH{=}CH{-}CO_2Et$ trans	–				(B) 8 %	(C) 18 %	(D) 17 %	(III*b*)
$CO_2Et{-}CH{=}CH{-}CO_2Et$ cis	–				(B) 16 %			(III*b*)
$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2Et$	(A) ≠ 0				(B) ≠ 0			



Le produit de sa réaction sur le crotonaldéhyde [(É$_{0,3}$ 108-110°) DNP, F 142°, trouvé % N 13,70)] oxydé et saponifié conduit par distillation à l'anhydride méthyl-3 cyclopropanedicarboxylique-1.2 de configuration cis-trans F 80° (trouvé %, C 57,30; H 4,85) hydrolysé en diacide cis-trans correspondant ([6]) F 138-139° (trouvé %, C 50,1; H 5,70).

2° *Cas du chloroacétate d'éthyle.* — Le produit de sa réaction sur l'acrylate d'éthyle (É$_{15}$ 120-123°) donne après saponification un mélange de diacides cyclopropanedicarboxyliques cis, F 139°, identique à celui provenant de la réaction au bromomalonate d'éthyle et trans, F 177° ([7]), ([8]), dont la structure a été confirmée par isomérisation en cis par l'anhydride acétique ([9]).

Le produit de sa réaction sur le crotonate d'éthyle (É$_{14}$ 118-122°) a

conduit après saponification à un mélange de diacides donnant par traitement au chlorure d'acétyle et filtration, d'une part, l'acide méthyl-3 cyclopropanedicarboxylique-1.2 trans, F 138 et 149° [double point de fusion déjà signalé ([6]), trouvé %, C 49,90; H 5,50] d'autre part, après distillation de la solution, l'anhydride méthyl-3 cyclopropanedicarboxylique-1.2 cis-trans, F 80° ([6]), déjà isolé à partir de (IV). L'isomère cis-cis n'a pu être caractérisé.

Le produit de sa réaction sur le méthacrylate d'éthyle ($É_{17}$ 117-119°) après saponification a donné l'acide méthyl-1 cyclopropanedicarboxylique-1.2 trans : F 169° (trouvé %, C 49,90; H 5,60) isomérisé par l'anhydride acétique en cis ([10]) F 141-142° (trouvé %, C 50,1; H 5,70) l'anhydride correspondant, F 45° ([2]), étant intermédiairement isolé.

Enfin les produits de la réaction du chloroacétate d'éthyle sur le fumarate et le maléate d'éthyle conduisent après saponification à l'acide cyclopropanetricarboxylique-1.2.3 trans ([11]) F 212-213° (trouvé %, C 41,36; H 3,65) identifié également par passage au triester méthylique trans F 57° ([11]) (trouvé %, C 49,8; H 5,70) lui-même isolé directement par action du chloroacétate de méthyle sur le maléate de méthyle. La forme cis n'a pu être mise en évidence.

Ce travail terminé nous avons connaissance d'un travail parallèle ([12]) concernant la condensation d'esters α halogénés et d'esters α éthyléniques. Les résultats sont en accord avec les nôtres mais les agents basiques utilisés sont différents. Ces auteurs n'ont cependant pas réussi à isoler l'acide cyclopropanetricarboxylique-1.2.3.

Dans le cas du bromomalonate d'éthyle, l'éthylate de sodium est un agent suffisamment basique pour assurer la condensation, le tertiobutylate de potassium ou l'amidure de sodium, bases plus fortes, donnent de moins bons rendements en produits cyclopropaniques et fournissent des quantités importantes d'éthylènetétracarboxylate d'éthyle ([5]). Au contraire, dans le cas du chloroacétate d'éthyle ce sont ces agents qui sont les plus favorables, l'éthylate de sodium donnant une proportion élevée d'éthoxyacétate d'éthyle et d'éthoxypropionate d'éthyle.

(*) Séance du 23 février 1959.

([1]) *a.* M[lle] Fraisse et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.*, 24, 1957, p. 986; *b.* G. Bonavent, *Doctorat* 3[e] *cycle E. N. S. C.*, Montpellier, 1958; *c.* M. Mousseron et M[lle] R. Fraisse, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 887.

([2]) Deutsch et Buchman, *Expérientia*, 6, 1950, p. 462.

([3]) Warner et Moe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3472.

([4]) Conrad et Guthzeit, *Ber.*, 17, 1884, p. 1185.

([5]) Conrad et Bruckner, *Ber.*, 24, 1891, p. 2998.

([6]) Ettlinger, Harper et Kennedy, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 922.

([7]) Ingold, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 311.

([8]) Wiberg, Barnes et Albin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4994.

(9) GREGORY et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 785.
(10) STAUDINGER, *Helv. Chim. Acta.*, 7, 1921, p. 401.
(11) DARAPSKY, *Ber.*, 43, 1910, p. 1121.
(12) MC COY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6568.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.*)

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le Bureau de l'Académie une note posthume de M. **JEAN BECQUEREL**, insérée dans les *Études d'Astronomie* et intitulée : *L'expansion de l'Univers et les théories cosmologiques.*

M. **VICTOR AMBARTSUMIAN** adresse en hommage un Ouvrage intitulé : *Theoretical Astrophysics*, trois fascicules : 1° *On the origin of Galaxies*; 2° *On the evolution of Galaxies*; 3° *Ob évolioutsii galaktik* et un Ouvrage bibliographique intitulé : *Viktor Amazaspovitch Ambartsumian.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **ROBERT COURRIER** :

— Bibliothèque scientifique internationale. *De l'actinie à l'homme. Études de psychophysiologie comparée*, par HENRI PIÉRON. Tome I : *Anticipation et mémoire, bases de l'évolution psychique*; Tome II : *De l'instinct animal au psychisme humain; affectivité et conditionnement.*

— *Gœthe et les naturalistes français. Documents et commentaires*, par MARC KLEIN.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Les Conférences du Palais de la Découverte. *L'Abbé Nollet* (1700-1770) *et la physique expérimentale au XVIIIe siècle*, par M. JEAN TORLAIS.

2° *Jean-Baptiste Boussingault* (1802-1887), par ELLEN GLEDITSCH.

3° *Heinrich Theophil Bäschlin* (1845-1887), *Schaffhausen/Montpellier, der Begründer der Verbandwatte-Industrie*, von ALBERT E. SCHUBIGER.

4° 1957 : *Inondations dans les Alpes*; 1958 : *Inondations dans les Cévennes. Après combien de catastrophes finira-t-on par comprendre ?* par PIERRE MONNET.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes correctement posés pour une équation linéaire aux dérivées partielles ultrahyperbolique.* Note (*) de M. **Florent Bureau**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Le problème que nous nous proposons d'examiner peut s'énoncer ainsi : quelles conditions accessoires peut-on ajouter à une équation linéaire aux dérivées partielles du type hyperbolique non normal et à n inconnues (équation ultrahyperbolique) pour que le problème ainsi obtenu soit correctement posé, c'est-à-dire possède une solution et une seule ?

Pour une équation ultrahyperbolique à coefficients constants, il est, en général, impossible de donner *a priori* les données de Cauchy sur une variété à $n-1$ dimensions. On sait, en effet, que pour qu'un tel problème de Cauchy soit possible, il est au moins nécessaire qu'une infinité de relations portant sur les données initiales soient vérifiées.

Cependant, on peut obtenir des problèmes correctement posés si les données initiales (non nécessairement analytiques) sont portées par certaines variétés linéaires à moins de $n-1$ dimensions.

Posons

$$\Delta_{t,p}=\frac{\partial^2}{\partial t_1^2}+\ldots+\frac{\partial^2}{\partial t_p^2},\qquad \Delta_{x,q}=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\ldots+\frac{\partial^2}{\partial x_q^2},$$

où les t et les x sont des variables réelles et où p et q sont plus grands que 1 ; soit $u(x;t)=u(x_1,\ldots,x_q;t_1,\ldots,t_p)$ la fonction inconnue. Le problème

$$(1)\qquad \Delta_{t,p}u=\Delta_{x,q}u,\qquad u(x;0)=f(x)$$

est correctement posé, si $f(x)$ est une fonction de $x=(x_1,\ldots,x_q)$ régulière au sens de M. J. Hadamard.

En effet, observons que le problème posé possède dans l'espace des t, une symétrie sphérique et que sa solution $u(x,t)$ est une fonction de $x_1,\ldots,x_q$ et de

$$\rho=|t|=\sqrt{t_1^2+\ldots+t_p^2}.$$

On est ainsi ramené à la question suivante : déterminer une solution $u(x;t)$ de

$$(2)\qquad \frac{\partial^2 u}{\partial\rho^2}+\frac{p-1}{\rho}\frac{\partial u}{\partial\rho}=\Delta_{x,q}u,\qquad u(x;0)=f(x);$$

on admettra que la fonction $u(x;t)$ est deux fois continûment dérivable pour $\rho>0$ et continûment dérivable pour $\rho\geq 0$.

Puisque $p>1$, la solution du problème (2) est unique si $f(x)\in C^1$.

Pour écrire cette solution, nous distinguerons deux cas suivant que

$[(p-q)/2]-1$ est ou n'est pas un entier négatif et nous poserons $r_{xy}=|x-y|$, où y est un point variable dans l'espace euclidien E_q. Nous avons, en désignant par pf. (resp. pl.), la partie finie (resp. logarithmique) d'une intégrale.

i. Si $[(p-q)/2]-1$ n'est pas un entier négatif,

$$\mathrm{A}u(x\,;\,t)=t^{2-p}\,\mathrm{pf.}\int_{|x-y|\leq|t|} f(y)(|t|^2-r_{xy}^2)^{\frac{p-q}{2}-1}\,dy\,;$$

ii. Si $[(p-q)/2]-1$ est un entier négatif,

$$\mathrm{B}u(x\,;\,t)=t^{2-p}\,\mathrm{pl.}\int_{|x-y|\leq|t|} f(y)(|t|^2-r_{xy}^2)^{\frac{p-q}{2}-1}\,dy,$$

où A et B sont des constantes finies non nulles, faciles à calculer.

Ces solutions mettent en évidence la propagation d'un front d'onde sphérique dans l'espace E_q des x.

Les considérations précédentes s'appliquent encore si $p>1$ et $q=1$. En particulier, le problème (1) est correctement posé pour l'équation des ondes pures ($q=1$), si l'on donne sur l'axe des x les valeurs de $u(x;0)$.

(*) Séance du 2 mars 1959.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Les programmes logarithmiques. Leur application au calcul des programmes linéaires.* Note (*) de M. **Georges Parisot**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

L'étude de la maximalisation d'un potentiel logarithmique conduit à une méthode de calcul des programmes linéaires correspondant à un cheminement raisonnable à l'intérieur du domaine.

A l'origine, l'idée présentée est née au contact réel des difficultés rencontrées dans le calcul des programmes linéaires.

La méthode du simplexe, avec divers perfectionnements, est la plus couramment utilisée. Pratiquement, avec une calculatrice électronique, on applique cette méthode sous la forme dite de la mise en facteur de l'inverse (en anglais « product form of inverse »). Les limites et inconvénients principaux sont alors au nombre de trois :

1° l'obstacle de la dimension : le temps, et donc le coût, de la résolution croissent comme le cube de l'ordre, et un système de forme générale d'ordre supérieur à 500 est pratiquement insoluble;

2° la nécessité d'une base de départ : la connaissance d'un sommet acceptable, nécessaire pour démarrer les itérations simpliciales, n'est

acquise le plus souvent que par un calcul qui peut être extrêmement long et coûteux pour les grands systèmes;

3° le manque d'intérêt économique du cheminement simplicial : un sommet correspond à un programme qui sature le plus grand nombre possible de contraintes ou goulots d'étranglement, et qui est, par conséquent, économiquement moins intéressant qu'un autre donnant la même valeur à la fonction économique et éloigné de toutes les limites et des « risques » que leur voisinage comporte dans la réalité.

D'où le souhait d'une méthode intérieure, qui permette, à partir d'un programme initial résultant de l'expérience actuelle ou d'un calcul préparatoire très simple, de procéder à des améliorations successives économiquement intelligentes. On voudrait également qu'une telle méthode fournisse une idée de l'approximation de l'optimum atteinte à chaque étape. Le premier souhait est à la base de la méthode du double gradient du Professeur Ragnar Frisch. Malheureusement, cette méthode, telle qu'elle est connue par des textes publiés, ne se prête pas à l'automatisation du calcul et ne converge pas toujours rapidement vers l'optimum. La théorie des programmes logarithmiques la généralise et permet d'en expliquer tous les aspects.

Soit un programme linéaire :

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} \sum_k a_{jk}x_k \leqq b_j \quad \text{avec } x_k \geqq 0 \quad \text{ou} \quad \sum_k a_{jk}x_k + x_j = b_j \quad \text{avec } x_j,\ x_k \geqq 0, \\ \operatorname*{Max}_{\{x_k\}}\left(\sum_k c_k x_k\right), \end{cases}$$

nous lui faisons correspondre le programme logarithmique

$$\text{(II)}\quad \operatorname*{Max}_{\{x_k\}}\left[g\{x_k\} = \sum_k c_k x_k + \sum_k p_k \log x_k + \sum_j p_j \log\left(b_j - \sum_k a_{jk}x_k\right)\right],$$

p_j, p_k, paramètres arbitraires positifs.

Le programme qui réalise le maximum de (II) est aussi la solution du système d'équations différentielles :

$$\text{(III)}\quad \frac{d}{dx_k}g\{x_k\} = 0,$$

dont la solution peut être calculée par une méthode d'intégration.

(III) s'écrit encore

$$c_k + \frac{p_k}{x_k} - \sum_j \frac{p_j a_{jk}}{x_j} = 0,$$

d'où il résulte que la formule $u_i = p_i/x_i$ permet d'associer au programme

logarithmique x_i un programme dual acceptable u_i. [L'ensemble (i) étant l'union des ensembles (j) et (k)].

(x_i) et (u_i) ainsi calculés sont les seuls programmes, primal et dual, acceptables, satisfaisant les équations $p_i = u_i x_i$, et ils tendent vers les optima quand tous les p_i tendent vers zéro.

De l'égalité évidente $\sum_i p_i = \sum_j u_j b_j - \sum_k c_k x_k$ il résulte que $\sum_i p_i$ limite supérieurement l'erreur commise sur la fonction économique quand on prend ces valeurs de (x_i) et (u_i) comme approximations de l'optimum de (I).

D'autre part, la considération des utilités marginales donne une interprétation économique des coefficients p_i très utile dans la pratique : l'accroissement des risques par diminution d'une marge de sécurité x au voisinage de l'optimum de (II) a la forme $p\,(dx/x)$.

Pratiquement, on appliquera la formule d'intégration

$$x_k^{t+1} = x_k^t + \lambda \frac{d}{dx_k} g\{x_k^t\} \tag{1}$$

avec un vecteur (p_i), objectif de précision, ajusté en cours de calcul pour n'être ni trop, ni trop peu ambitieux, et un pas d'intégration λ déterminé par des règles classiques en calcul intégral.

La méthode du Professeur Ragnar Frisch peut être considérée comme une application particulière de cette formule (1) :

— en prenant tous les p_i égaux entre eux (on désigne par p leur valeur unique);

— en optimalisant d'une certaine façon à chaque itération les deux coefficients p et λ.

Ces règles semblent passablement arbitraires et restrictives, elles simplifient apparemment les calculs, mais diminuent la convergence.

En conclusion, la méthode présentée, sous sa forme générale, apporte réellement les avantages que nous recherchions :

— départ du calcul à partir d'un programme acceptable quelconque;

— arrêt du calcul à l'obtention d'une approximation suffisante;

— possibilité de traiter des problèmes de grande dimension à un coût acceptable (on pense pouvoir aller jusqu'à l'ordre 1000).

En fait, les programmes logarithmiques et les produits contractés (p_i) constituent un outil nouveau avec lequel le Chercheur Opérationnel devra se familiariser.

(*) Séance du 2 mars 1959.

MÉCANIQUE. — *Variation des constantes élastiques des matériaux transparents sous l'influence d'efforts normaux.* Note (*) de Mme **Suzanne Pauthier**, présentée par M. Albert Caquot.

On mesure avec précision les célérités des ondes ultrasonores longitudinales se propageant dans une éprouvette soumise à compression uniaxiale. On montre que la célérité suivant la direction de l'effort augmente linéairement en fonction de l'effort; normalement à cette direction, la célérité augmente aussi, mais trois fois moins rapidement. L'intensité des efforts appliqués est limitée au domaine de réversibilité des déformations.

I. 1. La mesure précise des vitesses de propagation des ondes ultrasonores sert ici à déterminer la variation des constantes élastiques d'éprouvettes de Plexiglas soumises à des sollicitations uniaxiales. On a déterminé les vitesses des ondes longitudinales suivant la direction OZ de l'effort et perpendiculaire à cette direction, soit OX.

2. Afin de s'affranchir des variations de dimensions des échantillons sollicités, une méthode de visualisation optique des ondes ultrasonores a été utilisée.

On peut en effet montrer (1) que deux faisceaux d'ondes ultrasonores progressives, émises par des transducteurs synchrones, cheminant en sens inverse et traversés normalement par un faisceau de lumière parallèle, peuvent donner sur un écran un réseau de franges brillantes; l'intervalle entre deux franges brillantes est proportionnel à une demi-longueur d'onde acoustique.

En appliquant la théorie de Raman et Nath (2) de la diffraction de la lumière par les ondes ultrasonores, on a pu déterminer la puissance ultrasonore correspondant à la visualisation optimum.

3. La contrainte doit être uniforme dans le corps de l'éprouvette d'essai, et la pression du transducteur sur l'échantillon doit être maintenue constante, quelle que soit l'intensité de l'effort. A cet effet la forme optimum des éprouvettes a été déterminée par une méthode photoélastique.

Les essais ont été effectués à la fréquence de 3 MHz, la contrainte de compression variant de 0 à 2,5 kg/mm^2.

L'éprouvette d'essai est maintenue en thermostat, car on a déterminé qu'entre 15 et 40°C la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans le Plexiglas décroît à peu près linéairement de 4 m/s par degré centigrade.

L'émission ultrasonore n'est maintenue qu'un temps très court (5 s maximum) pendant lequel on procède simultanément à la prise de cliché et à la mesure exacte de la fréquence d'émission (on corrige ainsi l'éventuelle dérive dans le temps de la fréquence de l'émetteur). Les expériences sont espacées d'au moins une heure pour éviter l'échauffement local dû au frottement interne non négligeable du matériau.

Dans ces conditions, la précision relative sur la mesure de la vitesse est de l'ordre de 5.10^{-4}.

II. 1. Les considérations de symétrie appliquées à un solide primitivement isotrope, soumis à une contrainte uniaxiale, amènerait à introduire cinq coefficients élastiques indépendants au lieu de deux [3]

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & . & . & . \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & . & . & . \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & . & . & . \\ . & . & . & C_{44} & . & . \\ . & . & . & . & C_{44} & . \\ . & . & . & . & . & C_{66} \end{vmatrix} \quad \text{au lieu de} \quad \begin{vmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & . & . & . \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & . & . & . \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & . & . & . \\ . & . & . & \mu & . & . \\ . & . & . & . & \mu & . \\ . & . & . & . & . & \mu \end{vmatrix}$$

avec $C_{66} = 1/2\,(C_{11} - C_{12})$.

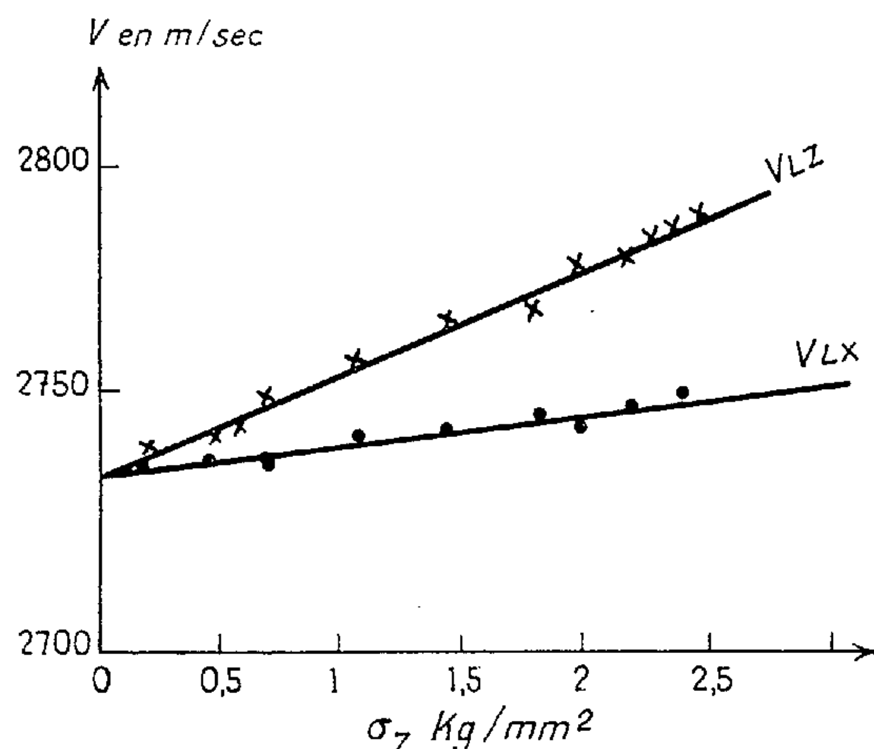


Fig. 1.

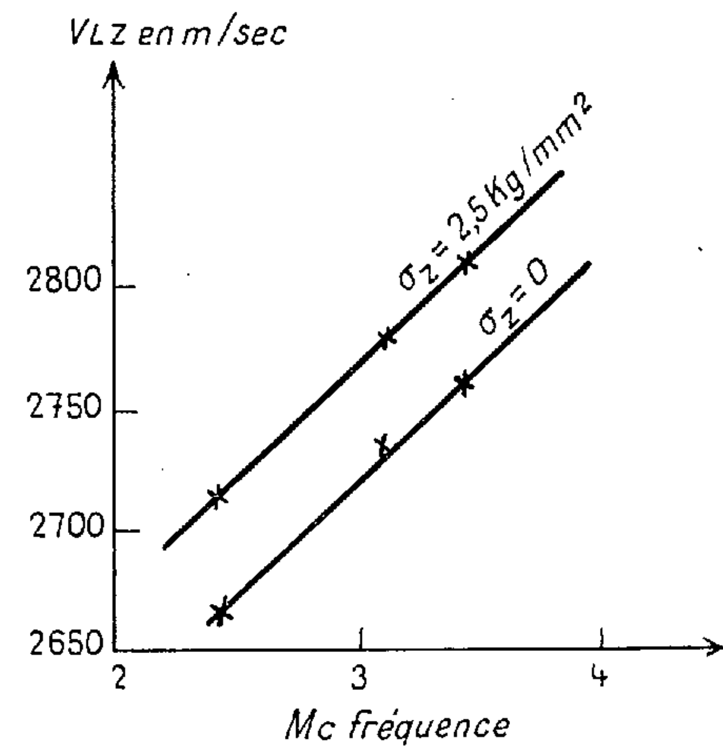


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la vitesse de propagation en fonction de la contrainte.
Fig. 2. — Variation de la vitesse de propagation avec la fréquence.

L'expression des vitesses longitudinales suivant OZ et OX seront données par

$$V_{LZ} = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}}, \qquad V_{LX} = V_{LY} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \qquad \text{au lieu de} \qquad V_{LX} = V_{LY} = V_{LZ} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho_0}}$$

dans l'état isotrope.

La masse spécifique ρ sous la contrainte σ_Z vaut en première approximation

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - \sigma_Z \dfrac{1}{3\lambda + 2\mu}}.$$

La correction due à ρ reste faible et va dans le sens opposé de celui

du phénomène constaté; pour la contrainte maximum appliquée à l'éprouvette, la correction due à ρ reste inférieure à $\Delta V = 3$ m/s.

2. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 1.

On constate :

a. Suivant la direction d'application de la compression, une augmentation linéaire de la vitesse de propagation en fonction de la contrainte;

b. Suivant la direction perpendiculaire à l'effort de compression, on constate encore une augmentation linéaire de la vitesse de propagation mais trois fois plus faible que dans le cas précédent. Nous avons dans ces expériences, limité l'intensité de l'effort appliqué afin de rester dans la zone de réversibilité des déformations.

3. Des essais effectués à des fréquences un peu différentes, 2,4 et 3,3 MHz donnent des courbes d'origine différentes mais de pentes identiques (*fig.* 2).

4. Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux de Hughes et Kelly (4); ces auteurs, appliquant la théorie de Murnagham (5) des déformations finies, expriment une série de relations entre les vitesses de propagation, les coefficients de Lamé λ et μ et de Murnagham l, m, n. Ils déterminent numériquement les coefficients l, m, n, dans le cas du polystyrène en mesurant les différentes vitesses de propagation par une méthode d'impulsion.

Le rapport des accroissements de vitesse ΔV_{LZ} et φV_{LX} a été calculé à partir des valeurs numériques de λ, μ, l, m, n données par ces auteurs dans le cas du polystyrène, il vaut

$$\frac{\Delta V_{LZ}}{\Delta V_{LX}} = 14,$$

ce qui est très différent des valeurs obtenues ici pour un autre corps plastique, le polymétacrylate de méthyle

$$\frac{\Delta V_{LZ}}{\Delta V_{LX}} = 3.$$

5. Dans des essais actuellement en cours pour des éprouvettes sollicitées en traction pure, il a été constaté que la vitesse des ondes ultrasonores qui se propagent suivant la direction de traction, diminue quand l'extension augmente.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) BÄR, *Helv. Phys. Acta*, 9, 1936, p. 678; WILLARD, *J. A. S. A.*, 1951, p. 83.

(2) RAMAN et NATH, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, octobre 1935, p. 406.

(3) LOVE, *A treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, Dover Publicat., New-York, 1944.

(4) HUGHES et KELLY, *Phys. Rev.*, 92, n° 5, 1953, p. 1143.

(5) MURNAGHAM, *Amer. J. Math.*, 59, 1937, p. 235.

RELATIVITÉ. — *Conditions de conservation dans le schéma fluide parfait de la théorie de Jordan-Thiry.* Note de Mme **Aline Surin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Ce travail constitue la suite d'une Note antérieure [1]. Nous nous proposons de traduire dans la variété V_4 les conditions de conservation obtenues dans V_5.

1. *Conditions de conservation dans* V_5. — Les notations sont celles de la précédente Note. Les équations de champ du cas unitaire intérieur sont :

$$S_{\alpha\beta} = r v_\alpha v_\beta - l \gamma_{\alpha\beta}.$$

Des identités de conservation satisfaites par $S_{\alpha\beta}$, on déduit

$$D_\alpha [r v^\alpha v_\beta - l \gamma^\alpha{}_\beta] = 0, \tag{1}$$

D_α étant l'opérateur de dérivation covariante pour la connexion riemannienne de V_5.

Nous allons transformer les équations (1) de façon à pouvoir les écrire facilement en termes de V_4. Sachant que $v^\alpha v_\alpha = \pm 1 = \varepsilon$, on obtient

$$D_\alpha (r v^\alpha) = \varepsilon v^\alpha \partial_\alpha l, \tag{2}$$

$$\left\{\begin{array}{l} r v^\alpha D_\alpha v_\beta = \partial_\beta l - \varepsilon v_\beta v^\alpha \partial_\alpha l, \\ v^\alpha D_\alpha v_0 = v^\alpha \partial_\alpha v_0. \end{array}\right. \tag{3}$$

Les équations (3) peuvent alors se partager en les équations (4) et (5) :

$$r v^i \partial_i v_0 + \varepsilon v_0 v^i \partial_i l = 0, \tag{4}$$

$$r v^\alpha D_\alpha v_i = \partial_i l - \varepsilon v_i v^j \partial_j l. \tag{5}$$

Les équations (1) peuvent donc se traduire selon les équations (2), (4) et (5). Au lieu de (4), nous pouvons dire que sur toute ligne de courant de V_5 nous avons :

$$\frac{dv_0}{v_0} + \frac{\varepsilon}{r} dl = 0. \tag{4'}$$

2. *Traduction des conditions de conservation dans* V_4 *munie de la métrique* $d\overset{*}{s}{}^2$. — En repères orthonormés, nous avons [2] :

$$\xi D_{\underline{\alpha}} (r v^{\underline{\alpha}}) = \nabla_{\underline{j}} (\xi r v^{\underline{j}}).$$

En tenant compte aussi des équations (2) et (4), il vient

$$\nabla_{\underline{j}} (\xi r v^{\underline{j}}) = -\frac{r}{v_0} \xi v^{\underline{i}} \partial_{\underline{i}} v_0, \tag{a}$$

$$\nabla_{\underline{j}} (\xi r v^{\underline{j}}) = \frac{1}{v_0} \left[\nabla_{\underline{j}} (\xi r v_0 v^{\underline{j}}) - \xi r v^{\underline{j}} \partial_{\underline{j}} v_0 \right], \tag{b}$$

v_0 étant un scalaire défini sur V_4.

Les équations (a) et (b) entraînent

$$\nabla_{\underline{j}}(\xi r v_0 v^{\underline{j}}) = 0.$$

Cette équation s'écrit en coordonnées locales de V_4

$$\nabla_j(\xi r v_0 v^j) = 0 \qquad \text{ou} \qquad \nabla_j(\xi^2 \mu \overset{*}{u}{}^j) = 0.$$

Traduisons cette dernière équation dans V_4 munie de la métrique $d\overset{*}{s}{}^2$, sachant que

$$\overset{(4)}{\Gamma}{}^j_{jm} = \overset{*}{\Gamma}{}^j_{jm} - 2\frac{\partial_m \xi}{\xi},$$

$$(6) \qquad \overset{*}{\nabla}_j(\mu \overset{*}{u}{}^j) = 0.$$

C'est l'équation de conservation de l'électricité dans la variété V_4. Cette équation pouvait se déduire immédiatement des équations de champ.

En repères orthonormés, l'équation (5) s'écrit

$$r v^{\underline{\alpha}} D_{\underline{\alpha}} v^{\underline{i}} = \partial^{\underline{i}} l - \varepsilon v^{\underline{i}} v^{\underline{j}} \partial_{\underline{j}} l.$$

Comme intermédiaire commode de calcul, nous supposerons d'abord que la métrique de V_5 a une signature positive et nous calculerons $v^{\underline{\alpha}} D_{\underline{\alpha}} v^{\underline{i}}$ en termes de V_4.

On peut, pour cela, calculer les coefficients de rotation de Ricci $\gamma_{\underline{\lambda}\underline{\mu}\underline{\nu}}$ dans V_5 en fonction de ξ, $H_{\underline{i}\underline{k}}$ et des coefficients de rotation de Ricci $\overline{\gamma}_{\underline{i}\underline{j}\underline{k}}$ dans V_4 [3].

En revenant dans V_5 à une métrique hyperbolique normale, on obtient après calculs

$$v^{\underline{\alpha}} D_{\underline{\alpha}} v^{\underline{i}} = v^{\underline{j}} \nabla_{\underline{j}} v^{\underline{i}} + \xi H_{\underline{j}}{}^{\underline{i}} v^{\underline{j}} v_{\underline{0}} + \frac{\partial^{\underline{i}} \xi}{\xi}(v_{\underline{0}})^2.$$

L'équation (5) s'écrit alors en coordonnées locales

$$(5') \qquad v^j \nabla_j v^i + v_0 H_j{}^i v^j + \frac{\partial^i \xi}{\xi}(v_{\underline{0}})^2 = \frac{1}{r}[\partial^i l - \varepsilon v^i v^j \partial_j l].$$

Traduisons cette équation dans V_4 munie du $d\overset{*}{s}{}^2$. Compte tenu de (4) et de

$$v^i = \overset{*}{u}{}^i \sqrt{\xi}\sqrt{\varepsilon + (v_{\underline{0}})^2}, \qquad H_j{}^i = \xi \overset{*}{H}{}_j{}^i, \qquad \partial_i \xi = \overset{*}{\partial}_i \xi, \qquad \partial^i \xi = \xi \overset{*}{\partial}{}^i \xi;$$

$$2\overset{(4)}{\Gamma}{}^i_{jm} = 2\overset{*}{\Gamma}{}^i_{jm} - \delta^i_j \frac{\partial_m \xi}{\xi} - \delta^i_m \frac{\partial_j \xi}{\xi} + g_{jm} g^{ip} \frac{\partial_p \xi}{\xi};$$

l'équation (5') se transforme selon l'équation (7)

$$(7) \qquad \overset{*}{u}{}^j \overset{*}{\nabla}_j \overset{*}{u}_i = \frac{1}{\xi \chi_0 \left(\rho + \frac{p}{c^2}\right)}[\partial_i l - \overset{*}{u}_i \overset{*}{u}{}^j \partial_j l] + A \overset{*}{H}{}_{ji} \overset{*}{u}{}^j + \left[\frac{1}{2} + \frac{A^2}{\xi^3}\right]\left[\overset{*}{u}_i \overset{*}{u}{}^j \frac{\partial_j \xi}{\xi} - \frac{\partial_i \xi}{\xi}\right],$$

$$A = \frac{\mu}{\beta c^2 \left(\rho + \frac{p}{c^2}\right)}.$$

Enfin, compte tenu de (4), l'équation (2) peut s'écrire, après calculs,

$$\check{\nabla}_j\left[\xi^2\sqrt{\xi}\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\check{u}^j\right]-\xi\sqrt{\xi}\,\check{u}^j\frac{\partial_j l}{\chi_0}-\xi\sqrt{\xi}\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\left(2-\frac{\Lambda^2}{\xi^3}\right)\check{u}^j\,\partial_j\xi=0. \qquad (8)$$

Les conditions de conservation dans V_5 *peuvent donc se traduire dans* V_4 *par les conditions* (6), (7) et (8).

3. *Conditions de conservation pour* $\xi = 1$. — Nous vérifions immédiatement que pour $\xi = 1$ les équations (6), (7) et (8) se réduisent aux conditions de conservation de la théorie provisoire de l'électromagnétisme.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2304.
(2) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, p. 205.
(3) Y. Thiry, *Thèse*, Gauthier-Villars (*J. Math. pures et appl.*, p. 327).

RELATIVITÉ. — *Conséquences physiques d'une théorie unitaire.* Note de (*) M. **Jean-Marie Souriau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans la théorie proposée antérieurement (1), le groupe de Lorentz se remplace par un nouveau groupe L_5; sa structure (déterminée par homotopie) permet d'interpréter la *charge électrique* (nécessairement entière) des particules élémentaires; les *transformations de jauge* et *conjugaisons de particules* (cas neutre et cas chargés); l'*invariance P. C. T.*

A. *Univers pentadimensionnel.* — Dans la Note (1), nous avons proposé de considérer un univers pentadimensionnel V_5, homéomorphe à un tube $R^4 \times T$, muni d'un principe variationnel. Cet univers *n'est pas stationnaire;* il existe des transformations ponctuelles définies localement, les *glissements* [*voir* (2)], qui conservent les lois de la physique.

B. *Index de conjugaison.* — L'étude du *revêtement universel* de V_5 montre l'existence d'un homomorphisme du groupe des glissements globaux sur le groupe multiplicatif [+ 1, — 1]; le nombre C ainsi associé à chaque glissement global (qui vaut + 1 s'il transforme les lacets en lacets homotopes) s'appellera *index de conjugaison.*

C. *Définition de* L_5. — L'approximation de la relativité *restreinte* consistera ici à supposer l'existence d'une carte périodique globale où les g_{jk} sont constants. Les glissements globaux transformant cette carte en une carte ayant la même propriété forment un groupe L_5, que nous appellerons *groupe de Lorentz pentadimensionnel.*

D. *Structure de* L_5. — Désignons par L_4 le groupe de Lorentz non homogène usuel à quatre dimensions; on sait qu'il existe deux homomorphismes de L_4 sur [+ 1, — 1], qui définissent un *index de parité* P (— 1 dans le cas d'une symétrie d'espace) et un *index de temps* T (— 1 pour une symétrie de temps).

On peut montrer que L_5 est isomorphe au produit direct de L_4 par le groupe O_2 des matrices orthogonales réelles d'ordre 2. En d'autres termes, tout élément de L_5 se représente d'une seule façon sous la forme (λ, μ) $(\lambda \in L_4, \mu \in O_2)$, avec la règle de multiplication $(\lambda, \mu).(\lambda', \mu') = (\lambda\lambda', \mu\mu')$. On a $C = \text{dét}(\mu)$.

E. *Interprétation de* L_5. — Nous identifierons $(\lambda, 1)$ avec la transformation de Lorentz λ; nous interpréterons $(1, \mu)$ comme une *transformation de jauge* si $\text{dét}(\mu) = 1$, une *conjugaison* (de particules) si $\text{dét}(\mu) = -1$.

F. *Définition de la charge électrique d'une particule.* — En Mécanique quantique, on associe à chaque type de particule élémentaire une représentation linéaire irréductible de L_4; nous remplacerons ici L_4 par L_5; E sera l'espace vectoriel (qu'on peut toujours considérer comme réel) où opère la représentation; ψ un élément générique de E.

L'algèbre de Lie de la représentation est engendrée par les transformés des dix générateurs infinitésimaux de L_4 (dont on déduit, de façon classique, la *masse* et le *spin* de la particule), et par le transformé A du générateur infinitésimal $\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$ de O_2.

De l'irréductibilité et de la formule évidente $\exp(2\pi A) = 1$, on déduit l'existence d'un entier n tel que $A^2 = -n^2$; nous interpréterons n (supposé $\geqq 0$) comme la *charge électrique* de la particule.

G. *Cas des particules neutres.* — Si $n = 0$, on montre que $A = 0$, que les transformations de jauge laissent ψ invariant, que toutes les conjugaisons correspondent à un même opérateur B, et que $B = \pm 1$.

La particule est donc indiscernable de son antiparticule si $B = +1$, différente si $B = -1$.

H. *Cas des particules chargées.* — Si $n \neq 0$, nous ferons de E un espace vectoriel complexe en posant $i\psi = (1/n) A\psi$; E est alors hermitien si la représentation est unitaire; les transformés des éléments de L_5 sont linéaires ou antilinéaires selon que $C = +1$ ou -1; les transformations de jauge opèrent sous la forme $\psi \rightarrow e^{i\alpha}\psi$, et les conjugaisons de particules comme des *conjugaisons complexes*; la particule est nécessairement distincte de son antiparticule.

I. *Orientation de* V_5. — Dans le cadre de la théorie, il est permis de supposer V_5 *orienté* (les glissements qui conservent un point y ont un jacobien positif). Il faut alors remplacer L_5 par le sous-groupe obtenu en liant les index P et T de λ et l'index de conjugaison $C = \text{dét}(\mu)$ par la relation $P.C.T = 1$.

Certains des résultats précédents doivent alors être modifiés.

J. *Nécessité des antiparticules.* — L'index de conjugaison n'ayant pas de définition *locale*, on ne peut exclure le cas $C = -1$; la théorie impose

donc l'existence des conjugaisons de particules (accompagnées, si V_5 est orientée, d'un retournement d'espace-temps).

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1559.

(2) J.-M. Souriau, *La Relativité variationnelle*, Publ. n° 1, Labor. Math., Institut des Hautes Études de Tunis, 1958 (ronéotypé).

— Plusieurs points de cette Note ont été discutés, au Séminaire de Physique mathématique de la Faculté des Sciences de Marseille, avec MM. Daniel Kastler et Antoine Visconti.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la conjugaison de charge et deux transformations analogues.* Note de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant les huit spineurs du second rang à composantes invariantes comme opérateurs, on montre que tout spineur du premier rang est un élément, non privilégié, d'un ensemble de quatre spineurs de même variance. Tout couple extrait de cet ensemble est lié par des relations qui, dans le cas particulier d'un champ de Dirac, correspondent aux changements de signe : charge, masse ou les deux.

1. *Ensembles de quatre spineurs.* — Dans un travail antérieur (1), nous avons déterminé l'ensemble des spineurs du second rang dont les composantes sont invariantes par rapport aux transformations du groupe de Lorentz général (2). Ces spineurs sont

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{ll}
\overset{1+}{\underset{1+}{N}}{}^k{}_m \equiv \overset{i-}{\underset{1+}{N}}{}^k{}_m \equiv \overset{1+}{\underset{i+}{N}}{}^k{}_m \equiv \overset{i-}{\underset{i+}{N}}{}^k{}_m = I, & \overset{1+}{\underset{1-}{P}}{}^{\dot k}{}_m \equiv \overset{i-}{\underset{1-}{P}}{}^{\dot k}{}_m \equiv \overset{1+}{\underset{i+}{P}}{}^{\dot k}{}_m \equiv \overset{i-}{\underset{i+}{P}}{}^{\dot k}{}_m = C_T, \\
\overset{1-}{\underset{1-}{N}}{}^k{}_m \equiv \overset{i-}{\underset{1-}{N}}{}^k{}_m \equiv \overset{1-}{\underset{i-}{N}}{}^k{}_m \equiv \overset{i-}{\underset{i-}{N}}{}^k{}_m = I_U, & \overset{1-}{\underset{1+}{P}}{}^{\dot k}{}_m \equiv \overset{i+}{\underset{1+}{P}}{}^{\dot k}{}_m \equiv \overset{1-}{\underset{i-}{P}}{}^{\dot k}{}_m \equiv \overset{i+}{\underset{i-}{P}}{}^{\dot k}{}_m = C_E, \\
\overset{1+}{\underset{1+}{L}}{}_{km} \equiv \overset{i-}{\underset{1+}{L}}{}_{km} \equiv \overset{1+}{\underset{i-}{L}}{}_{km} \equiv \overset{i-}{\underset{i-}{L}}{}_{km} = B, & \overset{1+}{\underset{1-}{M}}{}_{\dot k m} \equiv \overset{i+}{\underset{1-}{M}}{}_{\dot k m} \equiv \overset{1+}{\underset{i-}{M}}{}_{\dot k m} \equiv \overset{i+}{\underset{i-}{M}}{}_{\dot k m} = A_T, \\
\overset{1-}{\underset{1-}{L}}{}_{km} \equiv \overset{i+}{\underset{1-}{L}}{}_{km} \equiv \overset{1-}{\underset{i+}{L}}{}_{km} \equiv \overset{i+}{\underset{i+}{L}}{}_{km} = B_U, & \overset{1-}{\underset{1+}{M}}{}_{\dot k m} \equiv \overset{i-}{\underset{1+}{M}}{}_{\dot k m} \equiv \overset{1-}{\underset{i+}{M}}{}_{\dot k m} \equiv \overset{i-}{\underset{i+}{M}}{}_{\dot k m} = A_E \quad (3),
\end{array}\right.$$

les matrices numériques I, I_U, B, B_U, C_T, C_E, A_T, A_E étant définies, à des coefficients arbitraires près, par les équations

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{llll}
I\gamma^k I^{-1} = \gamma^k, & B\gamma^k B^{-1} = \tilde{\gamma}^k, & C_T\gamma^k C_T^{-1} = \varepsilon_{(k)}\check{\gamma}^k, & A_T\gamma^k A_T^{-1} = \varepsilon_{(k)}\overset{+}{\gamma}{}^k, \\
I_U\gamma^k I_U^{-1} = -\gamma^k, & B_U\gamma^k B_U^{-1} = -\tilde{\gamma}^k, & C_E\gamma^k C_E^{-1} = -\varepsilon_{(k)}\check{\gamma}^k, & A_E\gamma^k A_E^{-1} = -\varepsilon_{(k)}\overset{+}{\gamma}{}^k \quad (4).
\end{array}\right.$$

($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 1$, $\varepsilon_4 = -1$; ne pas sommer sur les indices entre parenthèses). En considérant ces huit spineurs comme des opérateurs et en les faisant agir sur un spineur Ψ^k quelconque, on obtient huit spineurs du premier rang de même plexivariance que Ψ :

(I) (*a*) $I\Psi = \Psi$, (*b*) $I_U\Psi = \Phi$, (*c*) $\check{C}_T\check{\Psi} = X$, (*d*) $\check{C}_E\check{\Psi} = \Xi$;

(II) $B\Psi$, $B_U\Psi$, $\check{A}_T\check{\Psi}$, $\check{A}_E\check{\Psi}$.

Il résulte de (1) que ces huit spineurs sont de même flectovariance que Ψ. Les quatre spineurs (I) sont de même locovariance que Ψ, les quatre spineurs (II), de locovariance opposée. En résumé, les spineurs (I) sont donc de même variance que Ψ (mais pas nécessairement de même parité), les spineurs (II) sont contragradients à Ψ.

Il suffit de multiplier tous les spineurs (I) ou tous les spineurs (II) par un même spineur à composantes invariantes convenablement choisi pour obtenir les spineurs de l'autre ensemble. Nous ne considérerons donc qu'un seul de ces ensembles, soit (I).

Il est essentiel que le spineur $I\Psi$ (proportionnel à Ψ) ne joue aucunement un rôle privilégié : on peut engendrer les quatre spineurs (I), par le même procédé, à partir de n'importe lequel d'entre eux. Ainsi, tout spineur du premier rang [5] apparaît comme un élément d'un ensemble de quatre spineurs de même variance.

2. *Les trois conjugaisons.* — Découpons l'ensemble des quatre spineurs (I) en deux couples d'une manière quelconque. Si l'on normalise convenablement les matrices numériques, les deux spineurs (A, B) de chaque couple sont liés par des relations réciproques $A = f(B)$, $B = \varepsilon f(A)$ $(\varepsilon = \pm 1)$, la forme de la fonction f[(Ib), (Ic) ou (Id)] et la valeur du coefficient ε étant la même pour les deux couples :

1° pour les spineurs Ψ, Φ ou X, Ξ la valeur de ε dépend de la normalisation adoptée;

2° pour les spineurs Ψ, X ou Φ, Ξ, après normalisation, $\varepsilon = 1$, parce que $\check{C}_T C_T = \lambda E$;

3° pour les spineurs Ψ, Ξ ou Φ, X, après normalisation, $\varepsilon = -1$, parce que $\check{C}_E C_E = -\mu E$.

(E est la matrice unité, λ et μ des nombres réels positifs quelconques).

En choisissant convenablement les coefficients arbitraires des matrices I, I_U, C_T et C_E, on obtient

$$(3)\quad \begin{cases} (a) \begin{cases} \Phi = I_U \Psi, & \Psi = I_U \Phi \\ \Xi = I_U X, & X = I_U \Xi \end{cases} \text{ ou } \begin{cases} \Phi = I_U \Psi, & \Psi = -I_U \Phi \\ \Xi = I_U X, & X = -I_U \Xi \end{cases} \text{ ou } \begin{cases} \Phi = I_U \Psi, & \Psi = -I_U \Phi \\ X = I_U \Xi, & \Xi = -I_U X \end{cases} \\ (b) \begin{cases} X = \check{C}_T \check{\Psi}, & \Psi = \check{C}_T \check{X} \\ \Xi = \check{C}_T \check{\Phi}, & \Phi = \check{C}_T \check{\Xi} \end{cases} \\ (c) \qquad \begin{cases} \Xi = \check{C}_E \check{\Psi}, & \Psi = -\check{C}_E \check{\Xi} \\ X = \check{C}_E \check{\Phi}, & \Phi = -\check{C}_E \check{X} \end{cases} \text{ ou } \begin{cases} \Xi = \check{C}_E \check{\Psi}, & \Psi = -\check{C}_E \check{\Xi} \\ \Phi = \check{C}_E \check{X}, & X = -\check{C}_E \check{\Phi} \end{cases} \end{cases}$$

Les trois relations (I b), (I c) et (I d) apparaissent ainsi comme des « conjugaisons » analogues à la conjugaison de charge, donnée par (I c) si le spineur Ψ est la fonction d'onde d'une particule de Dirac. Cette analogie n'est pas seulement formelle (§ 4).

Remarque. — Pour un choix convenable des matrices de Dirac $\left(\overset{*}{\gamma}{}^k = \varepsilon_{(k)}\gamma^k\right.$, représentation de Majorana$\left.\right)$, l'équation (3 b) s'écrit simplement $\mathrm{X} = \overset{*}{\Psi}$; $\Psi = \overset{*}{\mathrm{X}}$ et $\Xi = \overset{*}{\Phi}$, $\Phi = \overset{*}{\Xi}$. Par contre, quelles que soient les matrices de Dirac, $\mathrm{I}_{\mathrm{U}} \neq \mathrm{I}$ et $\overset{*}{\mathrm{C}}_{\mathrm{E}} \neq \mathrm{I}$.

3. *Parités relatives.* — Compte tenu de la règle des signes ([2]), les équations (1) donnent les parités relatives des spineurs Ψ, Φ, X, Ξ par simple lecture :

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{llllllll} \overset{1(+)}{\underset{1(+)}{\Psi}}, & \overset{1(-)}{\underset{1(-)}{\Phi}}, & \overset{1(+)}{\underset{1(-)}{\mathrm{X}}}, & \overset{1(-)}{\underset{1(+)}{\Xi}}; & \overset{1(+)}{\underset{i(+)}{\Psi}}, & \overset{1(-)}{\underset{i(-)}{\Phi}}, & \overset{1(+)}{\underset{i(+)}{\mathrm{X}}}, & \overset{1(-)}{\underset{i(-)}{\Xi}}; \\ \overset{i(+)}{\underset{i(+)}{\Psi}}, & \overset{i(-)}{\underset{i(-)}{\Phi}}, & \overset{i(-)}{\underset{i(+)}{\mathrm{X}}}, & \overset{i(+)}{\underset{i(-)}{\Xi}}; & \overset{i(+)}{\underset{1(+)}{\Psi}}, & \overset{i(-)}{\underset{1(-)}{\Phi}}, & \overset{i(-)}{\underset{1(-)}{\mathrm{X}}}, & \overset{i(+)}{\underset{1(+)}{\Xi}}. \end{array}\right.$$

Ne sont donc de mêmes parités relatives spatiale et temporelle que les spineurs $\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$ et $\overset{1}{\underset{i}{\mathrm{X}}}$ $\left(\text{ou, ce qui revient au même, } \overset{1}{\underset{i}{\Phi}} \text{ et } \overset{1}{\underset{i}{\Xi}}\right)$ ainsi que $\overset{i}{\underset{1}{\Psi}}$ et $\overset{i}{\underset{1}{\Xi}}$ $\left(\text{ou, ce qui revient au même, } \overset{i}{\underset{1}{\Phi}} \text{ et } \overset{i}{\underset{1}{\mathrm{X}}}\right)$. Cette remarque, jointe à celle de la fin du paragraphe 2, montre que les spineurs $\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$ jouent un rôle particulier ([6]).

4. *Interprétation physique dans un cas particulier.* — Le spineur Ψ satisfaisant à l'équation de Dirac

$$(5)\qquad \left[m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} - ie\mathrm{A}_k\right)\gamma^k\right]\Psi = 0,$$

les quatre spineurs (1) satisfont aux équations

$$(6)\quad \left\{\begin{array}{ll} (a)\ \left[m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} - ie\mathrm{A}_k\right)\gamma^k\right]\mathrm{I}^{-1}\Psi' = 0, & (c)\ \left[m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} + ie\mathrm{A}_k\right)\varepsilon_{(k)}\overset{*}{\gamma}{}^k\right]\overset{*}{\mathrm{C}}{}_{\mathrm{T}}^{-1}\mathrm{X} = 0, \\ (b)\ \left[m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} - ie\mathrm{A}_k\right)\gamma^k\right]\mathrm{I}_{\mathrm{U}}^{-1}\Phi = 0, & (d)\ \left[m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} + ie\mathrm{A}_k\right)\varepsilon_{(k)}\overset{*}{\gamma}{}^k\right]\overset{*}{\mathrm{C}}{}_{\mathrm{E}}^{-1}\Xi = 0. \end{array}\right.$$

Multiplions en avant l'équation (6a) par I, l'équation (6b) par $-\mathrm{I}_{\mathrm{U}}$, l'équation (6c) par $\overset{*}{\mathrm{C}}_{\mathrm{T}}$ et l'équation (6d) par $-\overset{*}{\mathrm{C}}_{\mathrm{E}}$. On obtient, compte tenu de (2),

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{ll} (a)\ \left[m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} - ie\mathrm{A}_k\right)\gamma^k\right]\Psi = 0, & (c)\ \left[m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} + ie\mathrm{A}_k\right)\gamma^k\right]\mathrm{X} = 0, \\ (b)\ \left[-m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} - ie\mathrm{A}_k\right)\gamma^k\right]\Phi = 0, & (d)\ \left[-m + \left(\frac{\partial}{\partial x^k} + ie\mathrm{A}_k\right)\gamma^k\right]\Xi = 0. \end{array}\right.$$

Ainsi, dans le cas particulier où le spineur Ψ est la fonction d'onde d'une particule de Dirac, la conjugaison (3b) est la conjugaison de charge, (3a) correspond au changement du signe de la masse, (3c) au changement des signes de la charge et de la masse.

([1]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1158.

([2]) La connaissance des spineurs du second rang à composantes invariantes a permis la construction d'un formalisme spinoriel incluant les parités que nous avons exposées au

Journal de Physique, 18, 1957, p. 387 et dont nous nous servons dans ce qui suit, y compris les notations et la terminologie. ($x^4 = ict.$)

(3) A partir de chacun de ces huit spineurs on peut former, par un procédé trivial, trois autres spineurs du second rang, de variances différentes, dont les composantes sont également invariantes.

(4) Ces définitions, conformes aux conventions générales de (2), se rattachent à celles de W. Pauli, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 6, 1936, p. 109.

(5) Le raisonnement aurait été tout à fait analogue si au lieu de Ψ^{k} on avait considéré Ψ_{k}, $\Psi^{\dot{k}}$ ou $\Psi_{\dot{k}}$.

(6) *Cf.* G. Racah, *Nuovo Cimento*, 14, 1937, p. 322. L'examen des six représentations spinorielles du groupe de Lorentz général qui sont les plus simples pour les retournements de l'espace, du temps et de l'Univers (« représentations fondamentales ») montre également que les spineurs $\overset{1}{\underset{i}{\Psi}}$ jouent un rôle particulier. J. Winogradzki, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 397 et *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 159.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

RAYONNEMENT THERMIQUE. — *Sur le rayonnement réciproque de deux surfaces partiellement réfléchissantes.* Note de M. **Jean Gosse**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans le calcul de l'échange de chaleur par rayonnement entre deux corps on suppose généralement que le flux émis par l'un d'eux ne frappe pratiquement qu'une fois l'autre corps. Cette hypothèse est justifiée lorsque les facteurs totaux d'absorption sont assez proches de l'unité pour que le flux renvoyé après réflexion ne représente qu'une fraction faible du flux incident ou bien encore quand les dimensions et la disposition des corps sont telles qu'après réflexion une partie négligeable du rayonnement thermique retombe sur la surface en vis-à-vis. Lorsque les réflexions successives ne peuvent être négligées, le calcul des flux échangés n'est fait dans les Ouvrages classiques que pour quelques cas particuliers, par exemple : deux plans indéfinis parallèles, deux sphères concentriques ou deux cylindres coaxiaux infiniment longs. Bien que ces dispositions géométriques simples s'appliquent à de nombreux cas pratiques, il semble intéressant de rechercher une généralisation.

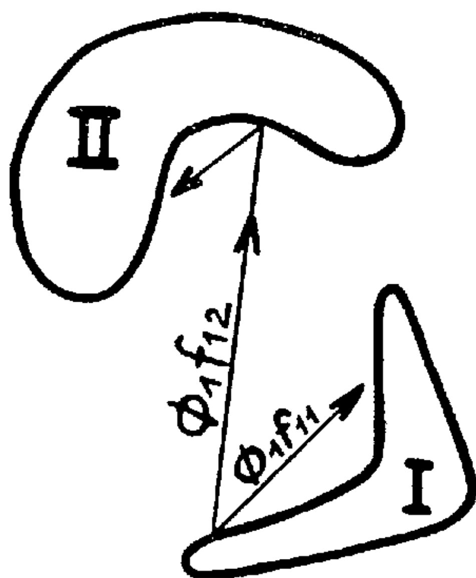
Nous allons montrer que le problème du rayonnement réciproque de deux corps de forme quelconque se résout assez facilement à partir des hypothèses usuelles faites dans l'étude des cas précités. On admet, la plupart du temps de façon implicite, que l'émission obéit à la loi de Lambert. Nous supposerons aussi que les flux réfléchis se répartissent suivant la même loi. Cette hypothèse correspond à la fois à deux cas extrêmes : celui d'une surface qui diffuse partiellement selon la loi de Lambert toute onde incidente indépendamment de son angle d'incidence et celui d'une surface polie dont la réflexion partielle obéit aux lois de l'Optique géomé-

trique. En effet, dans ce dernier cas, le rayonnement réfléchi régulièrement présente, par symétrie, le même caractère que le rayonnement incident qui est supposé obéir à la loi de Lambert. On admettra évidemment que les absorptions et réflexions ne sont pas sélectives.

Soient deux corps opaques I et II, de température T_1 et T_2, de facteur total d'émission ε_1 et ε_2, placés dans un espace non absorbant. Le flux total émis par toute la surface S_1 de I et frappant le corps II s'obtient par application de la loi de Bouguer, il est

$$\varphi_{1\succ 2}=\iint_{S_1}\iint_{S_2}\frac{\sigma T_1^4\,\varepsilon_1\,dS_1\cos\gamma_1\,dS_2\cos\gamma_2}{\pi r^2},$$

en désignant par dS_1 et dS_2 deux surfaces élémentaires de I et II, par γ_1 et γ_2 les angles de leurs normales avec le segment de droite joignant leurs



centres et par r la longueur de ce segment. *Si nous remarquons que* ε_1 *est par hypothèse indépendant de l'angle* γ_1, l'expression précédente s'écrit

$$\varphi_{1\succ 2}=\sigma T_1^4\,\varepsilon_1\iint_{S_1}\iint_{S_2}\frac{dS_1\cos\gamma_1\,dS_2\cos\gamma_2}{\pi r^2}.$$

L'intégrale, caractéristique de la forme et de la disposition relative des corps, est posée égale à $S_1 f_{12}$. Le nombre f_{12} ainsi défini est appelé facteur géométrique. Par suite,

$$\varphi_{1\succ 2}=\sigma T_1^4\,\varepsilon_1\,S_1 f_{12}.$$

Le facteur géométrique f_{12} représente donc la part de l'énergie totale rayonnée par I qui tombe sur II. La symétrie d'écriture du groupement sous le signe d'intégration montre que

$$S_1 f_{12}=S_2 f_{21}. \tag{1}$$

Si le solide I (ou II) possède une surface concave il rayonne en partie sur lui-même et nous devons considérer alors un facteur géométrique f_{11} (ou f_{22}). Si la surface est sans concavité ni angle rentrant, f_{11} (ou f_{22}) est nul.

La figure ci-contre schématise le partage du flux $\Phi_1 = \sigma\varepsilon_1 T_1^4 S_1$ émis dans tout l'espace par le corps I. Le corps II reçoit l'énergie $\Phi_1 f_{12}$ dont une partie se réfléchit un nombre infini de fois sur lui. Le corps II absorbe $(\Phi_1 f_{12} \varepsilon_2)/[1-f_{22}(1-\varepsilon_2)]$. La fraction f_{11} du flux $[\Phi_1 f_{12}(1-\varepsilon_2)/[1-f_{22}(1-\varepsilon_2)]$ non absorbé (et par conséquent renvoyé) atteint le corps I pour s'y réfléchir à l'infini, etc. D'autre part, la fraction f_{11} du flux Φ_1 retombe sur le corps I et, après une infinité de réflexions, il s'échappe le flux $[\Phi_1 f_{11}(1-\varepsilon_1)]/[1-f_{11}(1-\varepsilon_1)]$ dont la fraction f_{12} frappe le corps II pour y subir de multiples réflexions, etc. Le fractionnement des énergies décrit de cette façon fait apparaître rapidement une loi de récurrence simple et en considérant l'ensemble des réflexions sur chacun des corps, on obtient le flux total absorbé par II et provenant uniquement de l'émission de I, soit

$$\varphi_{12} = \frac{\sigma\varepsilon_1 T_1^4 S_1 f_{12}\varepsilon_2}{[1-f_{11}(1-\varepsilon_1)][1-f_{22}(1-\varepsilon_2)]-f_{12}f_{21}(1-\varepsilon_1)(1-\varepsilon_2)}.$$

Symétriquement, le flux énergétique φ_{21} absorbé par I et provenant de l'émission de II s'obtient à partir de cette expression en permutant les indices. La perte nette d'énergie du corps I, égale au gain net d'énergie du corps II, est $\varphi = \varphi_{12} - \varphi_{21}$ ou bien encore en tenant compte de la relation (1)

$$(2) \qquad \varphi = \sigma(T_1^4 - T_2^4)\frac{S_1 f_{12}\varepsilon_1\varepsilon_2}{[1-f_{11}(1-\varepsilon_1)][1-f_{22}(1-\varepsilon_2)]-f_{12}f_{21}(1-\varepsilon_1)(1-\varepsilon_2)}.$$

On peut vérifier par exemple que ce résultat s'applique au cas de deux sphères concentriques ou non, I étant à l'intérieur de II :

$$f_{11} = 0, \qquad f_{21} = \frac{S_1}{S_2}, \qquad f_{12} = 1, \qquad f_{22} = 1 - \frac{S_1}{S_2},$$

$$\varphi = \sigma(T_1^4 - T_2^4)\frac{S_1\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1\dfrac{S_1}{S_2}(1-\varepsilon_2)}.$$

La forme de la solution générale (2) ne se prête pas à la discussion complète de l'influence relative des différents paramètres. Toutefois, cette solution appliquée à chaque cas concret montre qu'une schématisation négligeant les réflexions partielles peut conduire à de grossières erreurs. Les réflexions interviennent de telle façon que l'échange net d'énergie est plus intense que lorsqu'on ne considère qu'un seul impact du rayonnement. Dans un tel calcul, on peut parfois commettre une erreur supérieure à 50 % sur la détermination de l'échange net d'énergie. Nous remarquerons pour conclure que le raisonnement repose essentiellement sur le fait qu'un élément de surface réfléchit des énergies qui, réparties selon la loi de Lambert, ne se distinguent pas du point de vue de la marche des rayons lumineux des énergies effectivement émises.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la surfusion du gallium.* Note (*) de MM. **André Defrain**, **Israël Epelboin** et **Marc Erny**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En utilisant du gallium décapé à l'état liquide dans l'acide chlorhydrique, nous maintenons des masses de 6 g en surfusion jusqu'à — 40° C (ce métal fond à 29,75° C). Les courbes d'analyse thermique obtenues au cours de la solidification présentent un palier vers — 18° C qu'on pourrait interpréter par la formation d'une phase instable.

Tous les essais de surfusion sont faits à l'air, avec ou sans décapage préalable du gallium liquide. Le décapage s'effectue en chauffant le métal au-delà de son point de fusion (29,75° C) dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 %. Puis l'échantillon est lavé à l'eau distillée chaude, séché et placé dans l'enceinte où s'effectue le refroidissement. La soudure d'un couple cuivre-constantan est immergée dans le gallium pour suivre la variation de sa température.

Le traitement à l'acide chlorhydrique nous a permis de conserver le gallium à l'état liquide jusqu'à —40° C alors que la surfusion cessait au-dessus de —22° C pour du gallium non décapé.

Soient T_f la température de fusion, T^- la température à laquelle cesse la surfusion, T^+ la température maximum à laquelle on chauffe l'échantillon (quand on utilise du gallium non décapé, cette température est atteinte par simple chauffage à l'air; quand on le décape, T^+ est la température à laquelle se fait l'attaque par l'acide chlorhydrique).

Nous posons

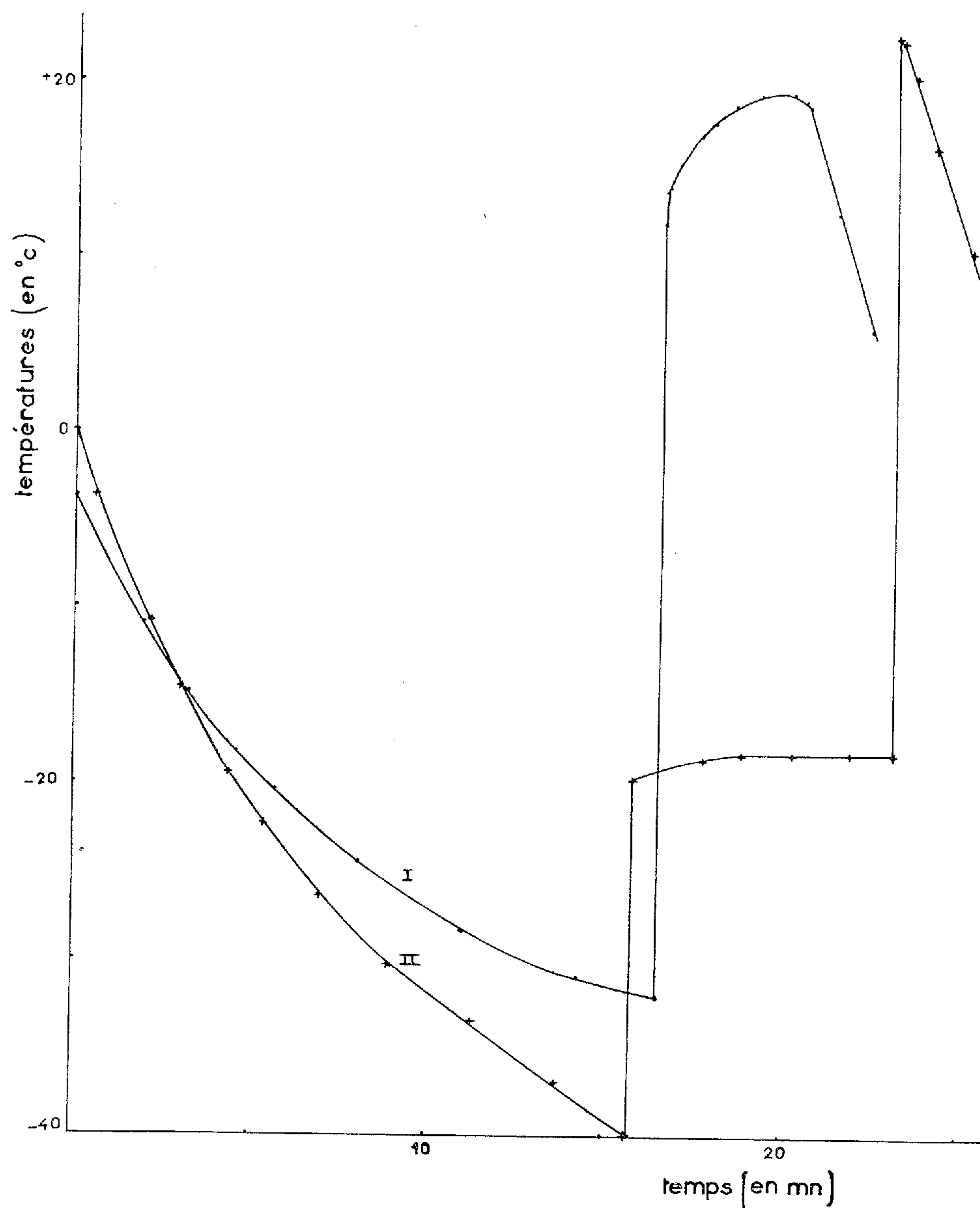
$$\Delta T^+ = |T^+ - T_f|, \qquad \Delta T^- = |T^- - T_f|.$$

On sait (¹) qu'avec du gallium non divisé, la relation $\Delta T^+ = f(\Delta T^-)$ est linéaire seulement pour les faibles valeurs de ΔT^+. Les courbes que nous avons relevées ont en effet une partie rectiligne au-delà de laquelle ΔT^- reste sensiblement constant quel que soit ΔT^+. L'état de surface modifie l'intervalle de température où cette relation est linéaire. Avec du gallium décapé, elle ne se conserve pas au-delà de $\Delta T^+ = 20°$ C auquel correspond $\Delta T^- = 70°$ C; en dépassant cette valeur de ΔT^+, nous n'avons pas réussi à diminuer la valeur de T^-. Avec du gallium non décapé, la relation linéaire s'est maintenue jusqu'à $\Delta T^+ = 50°$ C auquel correspond $\Delta T^- = 52°$ C. Ces résultats sont obtenus avec du gallium de pureté 99,99 et 99,9 %.

L'étude de la relation $\Delta T^+ = f(\Delta T^-)$ nous a suggéré un procédé d'obtention des polycristaux de gallium : on chauffe le métal jusqu'à une température dépassant légèrement le point de fusion et on le trempe dans l'azote liquide. Il se solidifie en donnant un polycristal.

Lorsqu'on enregistre les variations de température en fonction du temps,

la courbe peut présenter deux allures nettement différentes. Si la surfusion cesse à une température T^- supérieure à —18° C, on obtient toujours une courbe du type classique. La solidification du liquide surfondu



s'accompagne d'une brusque élévation de température due à la chaleur dégagée, puis apparaît un pseudo-palier dont l'emplacement et la longueur dépendent des échanges thermiques entre le gallium et la source froide; ensuite la température redescend normalement.

Par contre, si la surfusion se poursuit à une température plus basse, il

arrive que la courbe soit semblable à la précédente (courbe I de la figure), mais elle présente aussi très fréquemment l'allure de la courbe II. Après une élévation rapide de la température, celle-ci se fixe vers —18° C durant un temps variable (atteignant parfois 1 h) qui dépend des échanges thermiques entre le gallium et la source froide. Puis la température remonte brusquement et redescend ensuite.

Nous avons observé le métal au cours de l'expérience. La surface, lisse pendant la surfusion, présente une certaine rugosité lorsque la température se stabilise sur le palier de la courbe II, puis la masse subit un ébranlement brutal accompagné d'un bruit sec et la température remonte brusquement. Si l'on met au contact du gallium en surfusion un petit cristal de ce même métal, la température remonte immédiatement sans marquer d'arrêt à —18° C. Si cet essai est effectué sur du gallium se trouvant à l'état correspondant au palier de la courbe II, la température augmente encore brusquement, alors que l'introduction d'une pointe en cuivre à ce stade de l'expérience ne produit aucun effet.

Par des mesures de changement de volume sous l'effet de la pression, Bridgman ([2]) a montré que le gallium subissait des changements de structure. Outre la forme habituelle, il a décelé aux hautes pressions (au-dessus de 12 050 kg/cm²) l'existence de deux formes allotropiques II et II'. Les pentes des courbes de fusion sont : + 0,00151 degré/atm au point triple (12050 kg/cm²; + 2,4° C) de la forme II et + 0,00137 degré/atm au point triple (12750 kg/cm²; + 0,4° C) de la forme II'. Ces données permettent de calculer par extrapolation les points de fusion à la pression atmosphérique. Nous avons trouvé — 15,8° C pour la forme II et — 17,1° C pour la forme II'. On peut se demander si le palier révélé par l'analyse thermique au cours de la solidification du gallium surfondu ne correspond pas à la température d'équilibre entre le liquide et l'une de ces formes, instable à la pression atmosphérique. Les mesures de dilatation et l'étude que nous poursuivons aux rayons X nous apporteront des renseignements complémentaires.

(*) Séance du 2 mars 1959.
([1]) D. Turnbull, *T.A.I.M.M.E.*, 188, 1950, p. 1144.
([2]) P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 893.

OPTIQUE. — *Absorption optique et niveaux d'énergie dans l'oxyde de germanium vitreux.* Note(*) de M. **Vittorio Garino Canina**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Plusieurs travaux ont paru récemment sur l'oxyde de germanium vitreux ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ([8]) obtenu par un refroidissement de la matière à partir d'une température supérieure à celle de fusion.

L'absorption optique de GeO_2 vitreux pur est donnée dans la figure 1.

La bande absorbante à 2 445 Å (5,07 eV) a été mise en évidence la première fois par A. J. Cohen [1]. Des travaux de Cohen [1], [2] et des résultats que nous avons présentés [5], [6], [8], il résulte que cette bande est à attribuer à une perte d'oxygène qui aurait lieu lors de la fusion de l'oxyde et qui resterait « figée » dans la matière vitrifiée. Nous pensons que les centres absorbants à 2 445 Å pourraient être constitués par des lacunes d'oxygène neutralisées par des électrons ce qui, au point de vue chimique, correspond bien à une réduction partielle de l'oxyde.

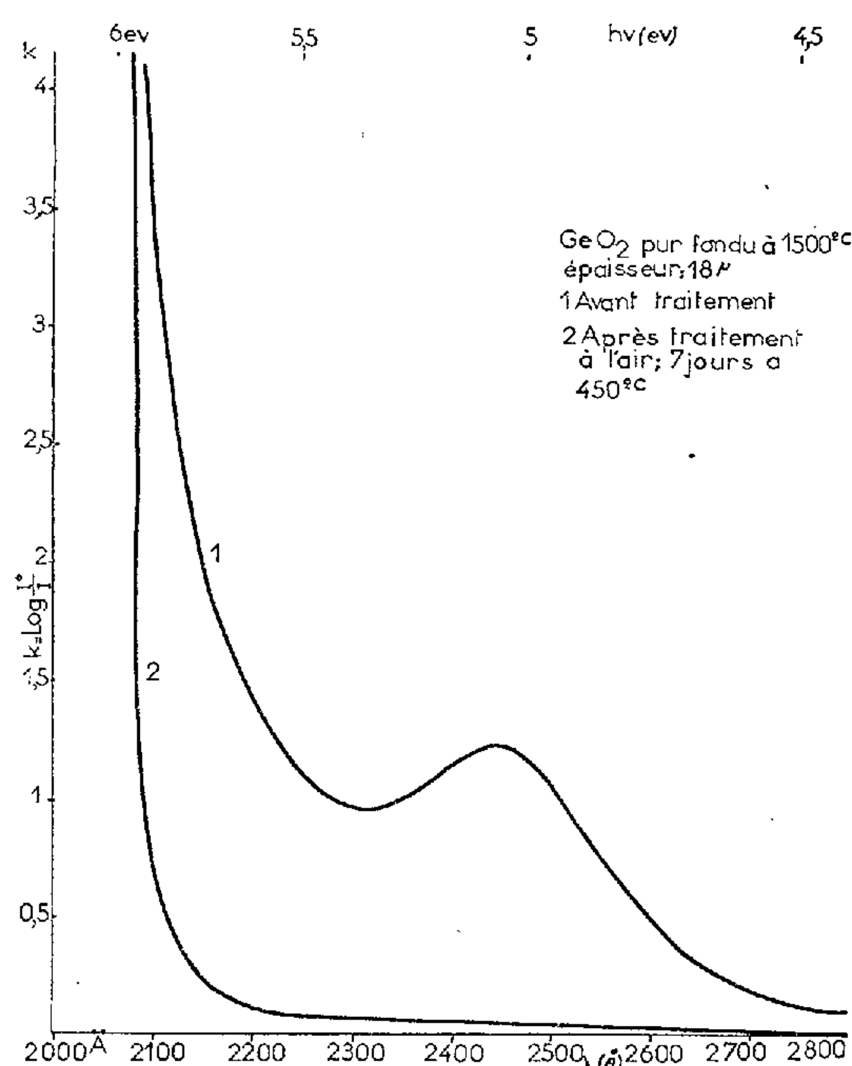


Fig. 1.

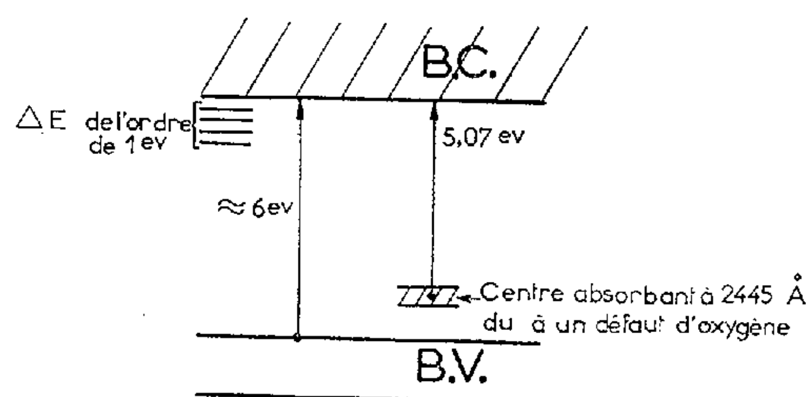


Fig. 2.

Nous avons vu qu'il est possible d'annuler ou de diminuer le nombre de centres par traitement thermique oxydant [5], [7] ou par des additions chimiques [6]. Quand les centres disparaissent par traitement thermique oxydant, l'allure des phénomènes conduit à imaginer que les lacunes diffusent du centre vers la surface de l'échantillon en se recombinant avec l'oxygène de l'air [7].

A. J. Cohen et H. L. Smith [2] ont pu montrer que la bande 2 445 Å diminue ou disparaît si l'on irradie l'échantillon avec des radiations ultraviolettes. On a vraisemblablement un « blanchiment » par irradiation dans la région d'absorption. Nous avons pu confirmer ce résultat et constater aussi que la bande se reforme si l'on chauffe l'échantillon après irradiation aux ultraviolets. Si le chauffage est effectué à l'air à une température et

pendant un temps donnés, deux phénomènes ont lieu simultanément :

1° une retombée des électrons piégés sur les centres par excitation thermique, ce qui entraîne la remontée du pic absorbant;

2° une diffusion des centres vers la surface de l'échantillon ([1]), ce qui entraîne une diminution de la concentration moyenne des centres, donc une diminution de la hauteur du pic.

Il s'ensuit que la bande absorbante reprend généralement une hauteur plus faible que celle qu'elle avait avant irradiation. Pour rétablir entièrement la bande, il faut, ou bien chauffer pendant un temps très court (quelques secondes) à une température assez élevée (par exemple : 400-500° C) en jouant sur la différente vitesse avec laquelle les deux phénomènes ont lieu; ou alors effectuer un chauffage en gaz inerte.

Ces expériences semblent indiquer que la transition optique amènerait les électrons dans une bande de conductibilité et que les niveaux des électrons liés aux centres absorbants se trouveraient 5,07 eV en dessous de cette bande; il existerait, en outre, des niveaux pièges entre les deux, assez près de la bande de conductibilité.

En ce qui concerne l'absorption optique pour les longueurs d'onde inférieures à 2 445 Å, il a été signalé par A. Kats ([4]) et nous-même ([5]), ([6]) une bande très intense vers 2 050 Å qui avait été attribuée par A. Kats à des oxygènes interstitiels et par nous à des défauts liés aussi au défaut d'oxygène. Nous considérons actuellement ces résultats comme inexacts : la bande observée est à attribuer à la lumière diffuse qui caractérise tous les spectrophotomètres à prisme en dessous de 2100 Å et qui joue tout particulièrement quand l'échantillon a un coefficient d'absorption très grand dans ce domaine. A. J. Cohen, en travaillant avec un spectrophotomètre à réseau dans lequel la lumière parasite est pratiquement négligeable, a trouvé une montée très rapide du coefficient d'absorption avec une « coupure » vers 2 080 Å sur les mêmes échantillons pour lesquels les spectrophotomètres Beckman indiquaient un pic vers 2 050 Å ([8]).

Ceci a été confirmé par des mesures effectuées avec un spectrographe à réseau ([9]). Les deux mesures concordent en indiquant que l'absorption dans ce domaine présente en réalité une limitation apparente pour une longueur d'onde d'environ 2 080 A (pour des lamelles d'épaisseur 20 μ), c'est-à-dire pour une énergie de 6 eV environ. Il s'agit donc bien de l'absorption fondamentale qui serait due aux transitions des électrons de valence des oxygènes vers un état excité.

L'absorption de GeO_2 vitreux dans la région qui précède l'absorption fondamentale (énergies inférieures à 6 eV) semble dépendre considérablement de la température, de l'histoire thermique de l'échantillon (trempe ou recuit) et des impuretés.

Tous ces résultats semblent conduire au schéma suivant pour les niveaux d'énergie dans l'oxyde de germanium pur et vitrifié (*fig.* 2).

La notion de bande de conductibilité dans une matière à l'état vitreux est à considérer évidemment avec précaution. Nous sommes dans une matière douée d'une structure caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance mais où l'ordre à distance courte est à considérer comme certain. Les phénomènes qui ne font intervenir que des petits domaines, de l'ordre de quelques unités Angström, tels que l'absorption optique, auraient lieu d'une façon sensiblement identique à ce qui a lieu dans les cristaux. Des différences importantes sont au contraire à prévoir pour les phénomènes dépendant du transport de charges dans le « réseau ». On pourrait imaginer l'existence dans les verres d'une bande de conductibilité fortement « déformée » et où les libres parcours moyens peuvent être prévus comme extrêmement petits (de l'ordre de quelques Angströms) même aux très basses températures.

(*) Séance du 16 février 1959.
(1) A. J. Cohen, *Phys. Rev.*, **105**, n° 4, 1957, p. 1151-1155.
(2) A. J. Cohen et H. L. Smith, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, n° 4, 1958, p. 301-306.
(3) N. J. Kreidl et J. R. Hensler, *Congrès Int. du Verre*, Paris, 1956, p. 367.
(4) A. Kats, *Verres et Réfractaires*, **12**, juillet-août 1958, p. 191-205.
(5) V. Garino-Canina, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 593.
(6) V. Garino-Canina, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 643.
(7) V. Garino-Canina, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 1319.
(8) Communication personnelle.
(9) Nous devons ces mesures à Mlle Astoin, des Laboratoires du C. N. R. S. de Bellevue.

(Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouges de dérivés aromatiques.* Note (*) de M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les spectres d'absorption infrarouges de plus de 150 dérivés benzéniques, allant depuis les monosubstitués jusqu'aux hexasubstitués, ont été enregistrés entre 200 et 1600 cm^{-1} (ou 2 900 cm^{-1}) environ, au moyen d'une demi-douzaine de spectrographes à prismes. On indique les méthodes utilisées pour l'interprétation au moyen des vibrations du benzène.

Il y a une vingtaine d'années, nous avons donné la première étude d'ensemble sur les spectres d'absorption de dérivés mono- et disubstitués du benzène entre 650 et 1 400 cm^{-1}, ainsi que leur interprétation au moyen des vibrations du benzène (1). Dans des travaux ultérieurs, ont été examinés : des dérivés trisubstitués (entre 650 et 1 400 cm^{-1}) (2), des dérivés mono- et disubstitués (entre 2 200 et 1 200 cm^{-1}) (3) et des dérivés

halogénés du toluène et des xylènes ([4]). Depuis lors, différents articles ont été publiés par ailleurs sur les spectres d'absorption infrarouges de dérivés aromatiques; mais, à notre connaissance, il n'existe aucune recherche d'ensemble, avec ou sans interprétation. De plus, l'intérêt, qui se manifeste pour la région en dessous de 500 cm^{-1}, nous engage à faire le point de nos travaux.

Depuis nos dernières publications, *nous avons entrepris l'étude systématique des spectres d'absorption infrarouges de dérivés du benzène allant depuis les monosubstitués jusqu'aux hexasubstitués.* Grâce à diverses personnes et, en premier lieu au Professeur J.-P. Wibaut, nous avons pu disposer d'une importante collection de produits très purs : trisubstitués 1.2.3 : 23, 1.2.4 : 73, 1.3.5 : 16; tétrasubstitués 1.2.3.4 : 6, 1.2.4.5 : 13, 1.2.3.5 : 13; pentasubstitués : 14; hexasubstitués : 7. Les substituants X pouvaient être semblables ou différents et se rapportaient à des atomes tels que : F, Cl, Br, I ou à des groupements simples tels que : CH_3, OH, NH_2, CN, NO_2, etc. Cette collection présente de nombreux cas d'isomérie de position.

Les spectres ont été enregistrés sur six spectrographes à simple ou à double faisceau, portant des prismes en fluorures de lithium ou de calcium, en chlorure de sodium, en bromures de potassium ou de césium, en iodure de césium, ce qui nous a permis d'examiner, dans des conditions correctes de dispersion, l'intervalle spectral compris entre 200 et 1 600 cm^{-1} (ou 2 900 cm^{-1}). Il s'agit, en tout, d'environ 500 spectres différents.

Le but principal de notre travail consistait à étudier les modes de vibration des différents types de molécules précédentes, en essayant de les rattacher, soit à des bandes d'absorption infrarouges, que nous mesurions, soit à des raies Raman, obtenues par d'autres auteurs.

Nous avons recouru, dans ce difficile problème, à *une méthode comparative*, dont nous nous sommes servi avec succès dans de nombreux cas, et qui s'est encore montrée ici comme fort efficace. Rappelons qu'on inscrit dans un tableau les positions et les intensités des bandes infrarouges (ou des raies Raman), en rangeant les composés par ordre de poids moléculaire croissant. *Il faut établir un tableau pour chacun des types de structure ci-dessus indiqués* et même parfois des tableaux supplémentaires, dans lesquels tous les substituants restent fixes, sauf un seul. Ces comparaisons, entre des composés possédant des caractéristiques chimiques très diverses, se justifient en rappelant que les vibrations, moléculaires, donnant naissance aux bandes infrarouges et aux raies Raman, dépendent principalement de la masse des vibrateurs et des forces de liaison. Cette méthode cependant ne conduit à de bons résultats que si l'on dispose d'un matériel expérimental assez important.

Ces tableaux permettent immédiatement de suivre, à travers une série

de composés de même structure, les variations en position et en intensité, d'une bande d'absorption déterminée. On obtient ainsi des arguments en faveur de son identification avec un mode de vibration déterminé, pour lequel on peut prévoir s'il est sensible ou non au changement de masse des substituants X. Si ceux-ci ne se présentent pas comme ponctuels, on retrouvera naturellement, en dehors des suites précédentes, leurs vibrations propres. De plus, on connaît, par avance, la fréquence approximative des vibrations de valence ou de déformation de certaines liaisons C—X.

La considération de la dépolarisation des raies Raman et de la concordance ou de l'alternance des bandes d'absorption et des raies Raman évitera, comme d'habitude, des erreurs grossières, en envisageant seulement la symétrie des molécules.

Il devient alors possible d'aborder le problème général de savoir dans quelle région spectrale se placent les modes de vibration du benzène, lorsque celui-ci se trouve diversement substitué. Chaque fois qu'un atome d'hydrogène du benzène arrive à être remplacé par un substituant X, la naissance d'une liaison C—X fait naturellement disparaître trois vibrations C—H : une de valence, une de déformation plane et une de déformation gauche, ce qui produit un déplacement généralement considérable dans le spectre. En plus, l'alourdissement du cycle provoque une modification dans ses fréquences propres. Il faut faire très attention, en passant d'un degré de substitution à un degré plus élevé, que la présence de bandes infrarouges (ou de raies Raman), dans la même région, ne prouve aucunement qu'elles se rapportent au même mode de vibration du benzène. Ainsi, en passant du benzène à l'hexachlorobenzène, une vibration émigre de 1 600 à 600 cm^{-1} environ, et une autre de 3 060 à 1 600 cm^{-1} environ : la vibration qui se trouve, dans les deux composés, vers 1 600 cm^{-1} environ s'attribue ainsi à une origine entièrement différente. C'est un des avantages de notre méthode comparative de pouvoir ainsi suivre par continuité le déplacement des vibrations dans le spectre. De la même manière, on notera que les schémas de vibration ne peuvent donner qu'une première approximation, le passage de substituants légers à des substituants lourds, pour un même type de vibration, modifiant la participation des différents vibrateurs.

La considération de dérivés deutérés facilite l'établissement de la filiation depuis le benzène jusqu'aux dérivés hexasubstitués, en tenant compte des dédoublements produits dans les vibrations par suite des levées de dégénérescence, en passant du benzène léger (symétrie D_{6h}) à la symétrie D_{3h} avec $C_6H_3Cl_3$ (1.3.5), à la symétrie V_h avec $C_6H_4Cl_2$ (1.4) ou $C_6H_2Cl_4$ (1.2.4.5), à la symétrie C_{2v} avec C_6H_5Cl et à la symétrie D_{6h} avec C_6Cl_6. Une chaîne parallèle se constitue en partant de C_6D_6 pour aboutir à C_6Cl_6 en passant par $C_6D_4Cl_2$ (1.4), $C_6D_2Cl_4$ (1.2.4.5) et $C_3D_3Cl_3$ (1.3.5) que

le Docteur Leitch, du Conseil National de la Recherche d'Ottawa a bien voulu mettre à notre disposition. On peut ainsi utiliser la règle bien connue du produit des fréquences de certaines classes de vibration. En passant du dérivé « léger » au dérivé « lourd », ce produit se trouve multiplié par un facteur qu'on connaît d'avance, ce qui fournit une vérification des interprétations adoptées pour les bandes d'absorption.

Nous noterons, enfin, que la zone en dessous de 650 cm^{-1} apporte de nouveaux critères analytiques pour distinguer entre eux, soit deux composés appartenant au même degré de substitution (avec, comme cas particulier, les isomères de position), soit deux composés correspondant à des degrés de substitution différents.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) *J. Phys. Rad.*, (7), 8, 1937, p. 489-497; *ibid.*, 9, 1938, p. 13-27; *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1186.

(2) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1568.

(3) *J. Phys. Rad.*, (8), 7, 1946, p. 38-42 (en collaboration avec Mlle A. Delay).

(4) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 6; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1946, p. 411-415 et 415-423 (en collaboration avec M. R. Pajeau).

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude du spectre de rotation pure de l'ammoniac et du spectre de rotation-vibration de la triméthylamine.* Note (*) de Mlle **Odile Givaudon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

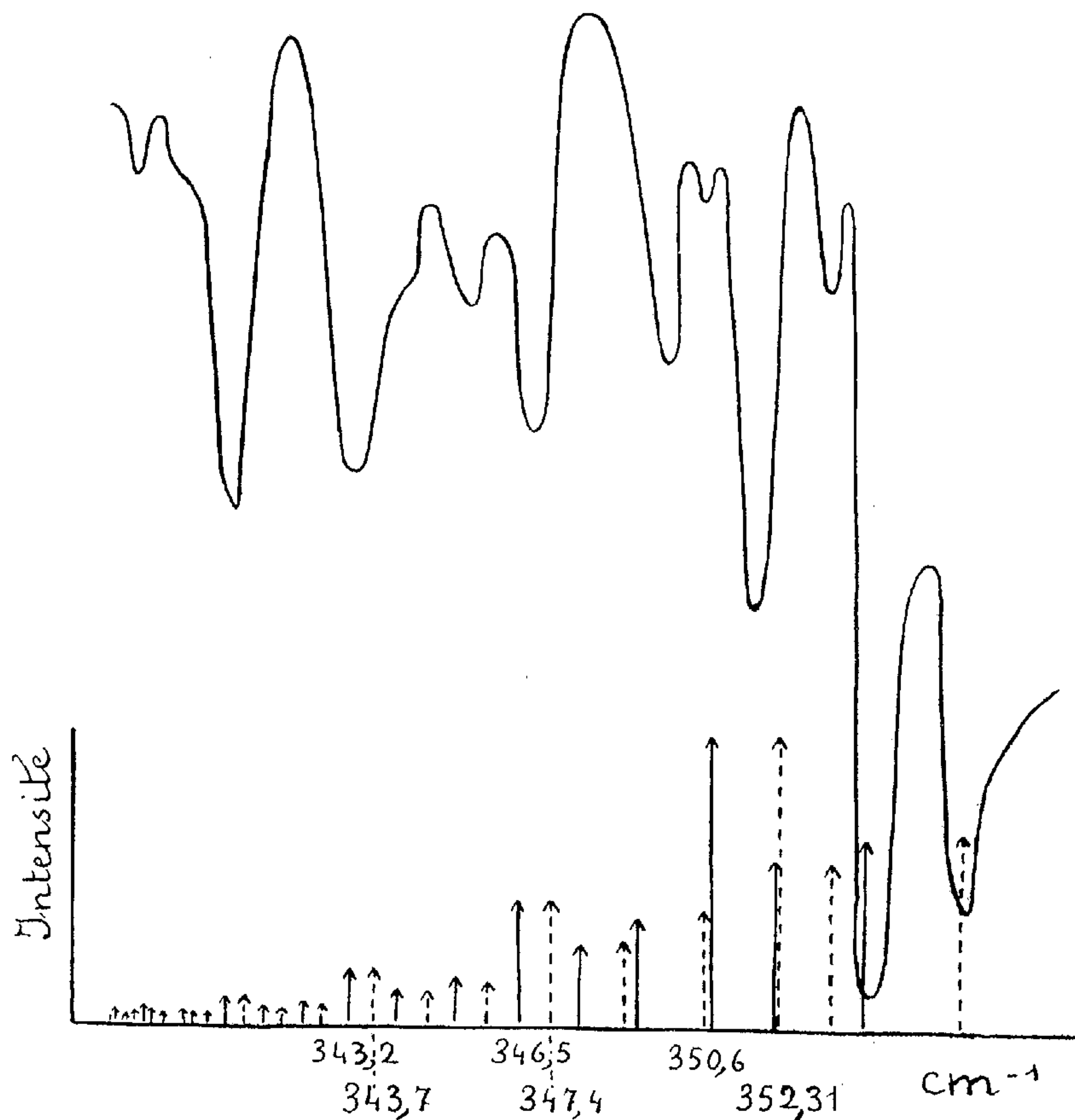
On étudie les bandes de rotation pure de l'ammoniac, correspondant aux nombres quantiques J = 16 et J = 17, et l'on interprète les raies de structure fine correspondantes. Deux bandes d'absorption de la triméthylamine ont été aussi résolues en un certain nombre de raies.

1. *Ammoniac.* — Nous avons obtenu, pour la première fois, la structure fine des bandes de rotation pure de l'ammoniac, correspondant aux sauts quantiques $J = 16 \rightarrow 17$ et $J = 17 \rightarrow 18$, situées respectivement entre 322 et 335 cm^{-1}, d'une part, 338 et 355 cm^{-1}, d'autre part.

Ces spectres ont été mesurés avec un spectrographe à réseau (14 traits par millimètre) décrit par A. Hadni (1), et étalonné au moyen des bandes de rotation de la vapeur d'eau. Le desséchement du caisson, contenant le spectrographe, s'effectue ensuite au moyen d'un courant d'air, desséché sur une colonne d'alumine. Les positions des raies se déterminent environ à 0,1 cm^{-1} près. Une difficulté se présente dans l'interprétation des enregistrements, par suite de la superposition des spectres des deuxième et troisième ordres. Ce dernier, vers 30 μ, se sépare avec un écran en chlorure de potassium en notant la différence de l'énergie, avec ou sans écran. Après diverses corrections, nous avons obtenu les résultats de la figure 1 et d'autres analogues pour l'autre bande. Les flèches en pointillé se rap-

portent aux valeurs calculées avec l'approximation IV avec le terme $-a$, et les flèches en trait plein, à l'approximation IV, mais avec le terme $+a$.

Pour l'interprétation des positions des raies, on ne peut plus se contenter de formules simples, par exemple celle qui traite la molécule d'ammoniac comme un rotateur symétrique, sans ou avec un terme tenant compte de la distorsion (approximations I et II qui n'expliquent pas la structure fine), ou encore celle qui introduit, en dehors du nombre quantique J, relatif



à un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie, un deuxième nombre quantique K, correspondant au moment angulaire autour de l'axe de symétrie (approximation III). Cette dernière prévoit des raies distinctes et fait bien apparaître un terme a relatif à l'effet tunnel représentant le dédoublement de chaque niveau d'énergie; mais, au lieu d'être constant, a varie dans l'approximation IV en fonction de J et de K. Finalement, nous avons calculé les nombres d'ondes des raies au moyen de l'expression suivante :

$$\nu = 2BJ'' - 4D_J J''^3 - 2D_{JK} K^2 J'' \pm a,$$

avec :

$B = h/8\pi^2 I$ (h, constante de Planck $6,626.10^{-27}$ et I, moment d'inertie

par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie ternaire, soit $2{,}77.10^{-40}$ g/cm^2);

J'' = nombre quantique final.

Cette formule, utilisée en 1956 par A. Hadni, a été établie par Bleaney et Penrose pour l'étude des spectres dans les microondes, avec les coefficients numériques suivants, déterminés dans cette région :

$$4D_J = 0{,}00324\ \text{cm}^{-1}, \qquad 2D_{JK} = 0{,}00310\ \text{cm}^{-1},$$

$$a = \nu_{0\text{exp}}[-AJ(J+1) + B'K^2 + C'J^2(J+1)^2 - D''S(J+1)K^2 + E'K^4],$$

avec

$$\nu_0 = 0{,}7935\ \text{cm}^{-1}, \qquad A' = 6{,}36996.10^{-3}, \qquad B' = 8{,}88986.10^{-3},$$

$$C' = 8{,}6922.10^{-7}, \qquad D' = 1{,}7845.10^{-6}, \qquad E' = 5{,}3075.10^{-7}.$$

En ce qui concerne, non plus la *position de raies*, mais leurs *intensités*, celles-ci découlent, dans la figure 1, de la formule de Slawski et Dennison

$$I = (J^2 - K^2)\, n e^{-sbK^2},$$

où $sb = 1{,}71.10^{-2}$.

Pour $K = 3$ m, on prend $n = 2$, et pour $K \neq 3$ m, on prend $n = 1$.

Par suite, les raies correspondant à K multiple de 3, possèdent les intensités les plus grandes ([1]).

Bien que l'approximation IV conduise, dans ces conditions, à des résultats bien meilleurs que les autres, *on doit remarquer, d'après la figure* 1, *qu'il n'existe pas une concordance parfaite, dans l'ensemble de la bande, entre les raies mesurées et la structure qu'on peut prévoir théoriquement* (même résultat pour l'autre bande, que nous avons étudiée). On notera, en particulier, que les désaccords les plus importants se produisent du côté des basses fréquences, où, à la place d'une série de raies faibles, on observe seulement quelques raies très fortes. Ces divergences semblent difficiles à expliquer par un défaut de résolution du spectrographe.

2. *Triméthylamine* $N(CH_3)_3$. — Le spectre d'absorption apparaît dans les trois premiers ordres du réseau, que nous avons séparés en utilisant un filtre de NaCl (transparent jusqu'à 550 cm^{-1}) et un filtre de KCl (transparent jusqu'à 400 cm^{-1}). Le composé avait été spécialement purifié par R. Mainard, de la Faculté des Sciences de Nancy, et les résultats qui suivent confirment ceux qui avaient été déjà publiés ([1]).

La forte bande, centrée vers 375 cm^{-1}, n'a présenté aucune structure, probablement à cause de l'absorption trop intense dans les conditions expérimentales. Elle semble bien correspondre à la raie Raman polarisée vers 360 cm^{-1} et l'on peut l'attribuer facilement à la vibration de déformation symétrique du modèle à quatre masses $N\text{-}X_3$ (X, représentant le groupement CH_3 considéré comme ponctuel). On s'attend, en outre, en dessous de 500 cm^{-1} à une vibration antisymétrique de déformation du

modèle N-X_3 et à une vibration de torsion des groupements CH_3, d'ailleurs toutes deux doubles dégénérées. Les raies Raman (dépolarisées), qui leur correspondent, ont été mesurées vers 426 et 274 cm^{-1} (2).

La dernière bande, entre 451 et 555 cm^{-1} environ, centrée vers 483 cm^{-1}, se laisse décomposer en une douzaine de raies. J. B. Barceló et J. Bellanato (3) avaient trouvé, vers 450 cm^{-1}, une bande non résolue, qu'ils attribuent à la différence des vibrations à 826 et à 365 cm^{-1}. Cette attribution nous semble plus vraisemblable que celle qui consisterait à choisir la vibration antisymétrique de déformation du modèle moléculaire simplifié N-X_3. Mais jusqu'à présent, d'après les moments d'inertie calculés, les espacements prévus des bandes ne conduisent pas à une certitude par suite de la résolution, encore insuffisante, des spectrographes utilisés.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) A. Hadni, *Thèse*, Paris, 1955; *Ann. Phys.*, 1, 1956, p. 234-290; *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2927.

(2) K. W. F. Kohlrausch, *Sitz. Akad. Wiss. Wien.*, 11 *b*, 145, 1956, p. 569-578; *Monatsh. Chem.*, 68, 1936, p. 349-358; R. Ananthakrishnan, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 4, 1936, p. 204-212.

(3) J. B. Barceló et J. Bellanato, *Spectroch. Acta*, 8, 1956, p. 27-40.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Méthodes de mesure et fréquences des vibrations fondamentales « internes » et des harmoniques de la calcite, de la dolomie et de la magnésite, actifs en absorption.* Note de Mlle **Jeanine Louisfert**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Description de techniques expérimentales en vue de la détermination correcte pour les carbonates rhomboédriques des fréquences de réflexion ou d'absorption des vibrations fondamentales « internes », actives en absorption. On trouve ainsi, pour la dolomie : E_u : 725,1450 cm^{-1}, A_u : 880,850 cm^{-1} et, pour la magnésite : E_u : 746,1470 cm^{-1}, A_{2u} : 885,855 cm^{-1}.

Il semble que, jusqu'ici, les auteurs aient trop négligé, dans la détermination des fréquences CO_3^{--} des carbonates rhomboédriques, les effets de la « réflexion sélective », dont les maximums atteignent jusqu'à 90% de la lumière incidente. Nous exposerons une technique expérimentale dite « méthode des épaisseurs compensatrices » propres à éliminer ce phénomène et donnerons les mesures ainsi obtenues.

Rappel des techniques habituelles. — Leurs inconvénients : dans ces régions, correspondant à un pouvoir réflecteur très important, le taux de polarisation (94 %) des polariseurs par transmission à lames de Cl Ag ou de Se se révèle comme insuffisant. Après passage à travers ces polariseurs,

la lumière incidente se compose de 47 % de lumière polarisée P, et de 3 % de lumière naturelle N, vibrant dans la direction non étudiée. Sur la face d'entrée, se réfléchissent 90 % de P, il pénètre donc dans la lame 7,7 % de P et 3 % de N, *proportions très suffisantes pour obtenir, à la sortie d'une lame taillée parallèlement à l'axe, à la fois le spectre du rayon ordinaire et celui du rayon extraordinaire.* Or, l'étude des carbonates nous apprend que, dans la région de la vibration dégénérée du rayon ordinaire (1400-1500 cm^{-1}), le rayon extraordinaire possède aussi des bandes de vibration très importantes. *La seule manière d'obtenir réellement le spectre du rayon ordinaire, au voisinage de* 1400-1500 cm^{-1}, *sera donc l'observation en lumière naturelle (ou polarisée) de lames taillées perpendiculairement à l'axe.*

Méthode des épaisseurs compensatrices. — Cependant, avec ces conditions, nous avons mis au point une méthode, *dite « des épaisseurs compensatrices », qui permet l'enregistrement direct du spectre d'absorption par élimination de la réflexion sélective, et l'emploi effectif d'une épaisseur de lame aussi mince qu'il est nécessaire.* Sur un spectrographe à double faisceau, on enregistre, la courbe d'absorption résultant de l'interposition, sur le faisceau f_1, d'une lame cristalline orientée et d'épaisseur e_1 et, sur le faisceau f_2, d'une deuxième lame de la même substance, présentant la même orientation, mais d'épaisseur e_2 telle que $e_1 > e_2$. Nous enregistrons, alors, le spectre d'une lame cristalline d'orientation choisie et d'épaisseur $\delta E = e_1 - e_2$.

Avec cette technique, pour les vibrations fondamentales et les méthodes habituelles pour les vibrations harmoniques et de combinaisons, nous avons mesuré, entre 700 et 6 800 cm^{-1}, sur des spectrographes Perkin-Elmer à simple ou double faisceau, équipés de prismes de ClNa, LiF ou de verre, les spectres d'absorption et de réflexion de la calcite $(CO_3)_2Ca_2$, de la magnésite $(CO_3)_2Mg_2$, et de la dolomie $(CO_3)_2CaMg$. Ces carbonates rhomboédriques, de symétrie D_{3d} pour les deux premiers, et C_{3i} pour le troisième, possèdent on le sait, trois vibrations de l'ion CO_3^{--} actives en absorption; deux doublement dégénérées dont une de valence E_{u_1} et une de déformation E_{u_2} et une vibration gauche (A_{2u} pour les deux premiers, et A_u pour la dolomie).

Résultats expérimentaux. — Des résultats partiels concernent la calcite [1]. *Le spectre du rayon extraordinaire de la magnésite et de la dolomie se trouve exploré pour la première fois, et aussi déterminées les fréquences de* E_{u_1} *(vibrations dégénérées de valence). Nous précisons également les fréquences* A_{2u}, A_u *et* E_{u_2}. *Les fréquences mesurées des troisième et cinquième harmoniques de ces vibrations, actifs en absorption, permettent le calcul du coefficient d'anharmonicité de chacune d'entre elles.*

Sans insister sur les difficultés d'interprétation des spectres ainsi obtenus,

notons que l'application de ces techniques nous a permis :

— de mesurer les fréquences de réflexion (en cm^{-1}) :

	E_{u_1}.		A_{2u} ou A_u (C^{12}).		A_{2u} ou A_u (C^{13}).	E_{u_2}.
Calcite...............	1 525	1 420	877		846	708
Dolomie.............	1 552	1 430	896	884	847	725
Magnésite............	1 575	1 440	900	885	850	745

— d'attribuer aux vibrations les fréquences (en cm^{-1}) :

	E_{u_1}.	A_{2u} ou A_u (C^{12}).	A_{2u} ou A_u (C^{13}).	E_{u_2}.
Calcite (1)............	1 430	875	848	710
Dolomie.............	1 450	880	850	727
Magnésite............	1 470	885	855	746

— de fixer les 3e et 5e harmoniques (en cm^{-1}) :

	$3E_{u_1}$.		$3A_{2u}$ ou A_u (C^{12}).	$5A_{2u}$ ou A_u (C^{12}).	
Calcite...............	4 268	($x = 0,002$)	2 586	4 254	($x = 0,005$)
Dolomie.............	4 321	»	2 614	4 310	($x = 0,004$)
Magnésite............	4 390	»	2 636	4 350	($x = 0,003$)

La constante x représente le coefficient d'anharmonicité calculé à partir des fréquences mesurées.

La variation de fréquence en passant de C^{12} à l'isotope C^{13}, correspond sensiblement à ce qu'on peut prévoir.

Conclusion. — Les nombres obtenus confirment l'hypothèse générale formulée précédemment (2) : Pour chaque vibration fondamentale, en prenant la moyenne arithmétique entre les fréquences de la calcite et de la magnésite, on obtient, pour la dolomie, un résultat voisin des fréquences observées. Cette linéarité se retrouve jusque dans les coefficients d'anharmonicité.

(1) J. LOUISFERT, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 940.
(2) J. LOUISFERT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1150.

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Contribution à l'étude de l'attaque chimique et de l'oxydation de surfaces orientées de monocristaux de germanium.* Note (*) de Mme **Léone Gouskov** et M. **Nicolas Nifontoff**, transmise par M. Louis Royer.

Les auteurs ont observé les différents aspects des faces (001), (110) et (111) de monocristaux de germanium après corrosion par une solution de H_2O_2 et après une oxydation plus ou moins poussée.

Au cours d'un travail sur l'étude des variations des vitesses de recombinaison superficielle de porteurs minoritaires, en fonction de divers traitements de surface sur des échantillons monocristallins orientés de germanium, nous avons été amenés à faire diverses observations :

1° sur l'aspect des figures de corrosion obtenues par attaque chimique;

2° sur l'oxydation de ces surfaces après attaque.

1. Mode opératoire. — Les échantillons étaient découpés dans des monocristaux de germanium cubique de type *n* obtenus par tirage. Les orientations de leurs surfaces, suivant des plans cristallins principaux : face du cube (001), du dodécaèdre rhomboïdal (110), de l'octaèdre (111), étaient contrôlées, à quelques degrés près, aux rayons X par la méthode de von Laue par rayons retour.

Nous avons été conduits à utiliser comme agent chimique d'attaque l'eau oxygénée à 30 vol, plutôt que les solutions habituellement utilisées [1], car l'eau oxygénée, à l'inverse des autres solutions, laisse une surface dépourvue d'oxyde de germanium granuleux nettement visible au microscope. Les échantillons, après un rodage mécanique assez grossier, subissaient une attaque de 15 h environ; les surfaces étaient alors couvertes de figures de corrosion observables au microscope.

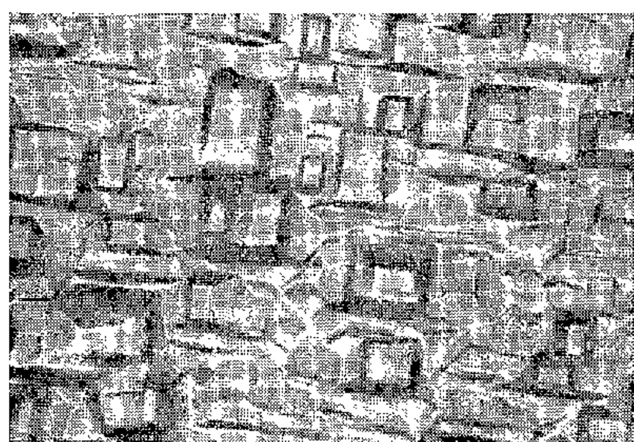
Les échantillons destinés à l'étude de l'oxydation étaient immédiatement introduits, après l'attaque chimique, dans un four traversé par un courant d'oxygène desséché.

2. Résultats expérimentaux. — Nous avons noté que, quelle que soit l'orientation de la surface, l'oxydation à une température comprise entre 300 et 500° C environ, donne une couche d'oxyde superficielle uniforme présentant des colorations de lames minces. Au contraire, l'oxydation à une température supérieure à 550° C fait apparaître, en plus de l'oxyde précédent, un oxyde granuleux [2] qui se forme en général sur les parties en relief. A des températures encore plus élevées, l'oxyde granuleux envahit toute la surface.

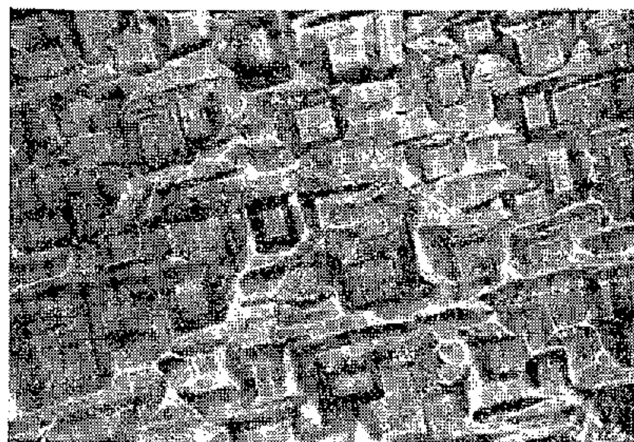
a. Surface orientée suivant un plan (001). — Les figures de corrosion que nous avons obtenues ont l'aspect indiqué sur le cliché 1. Elles se présentent sous la forme de creux souvent profonds, à fonds rectangulaires, probablement orientés suivant un plan (001), entourés de trémies à bords irréguliers et souvent courbes. Les côtés des rectangles sont orientés suivant les arêtes du cube. Une oxydation vers 550° C donne un oxyde en grains (cliché 2) localisé sur les parties en relief et les faces inclinées des figures de corrosion.

b. Surface orientée suivant un plan (110) [3]. — Le cliché 3 représente les figures de corrosion obtenues sur une surface ayant subi au préalable un polissage mécanique très fin (poudre de diamant). Ces figures en creux ont la forme de trémies aux contours arrondis. L'oxydation à 550° C

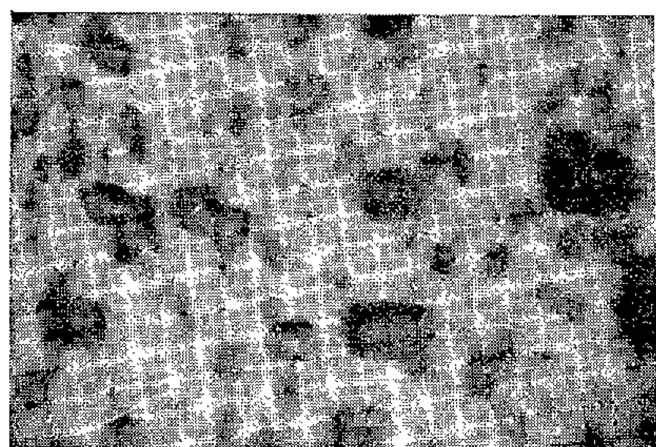
(cliché 4) donne des grains d'oxyde qui semblent alignés suivant les affleurements de plans cristallins. Il semble que les grains n'apparaissent pas sur les faces internes des figures de corrosion.



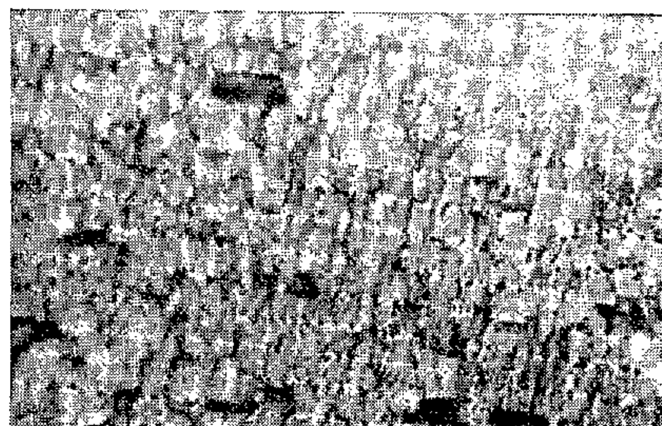
Cliché n° 1 (× 250).



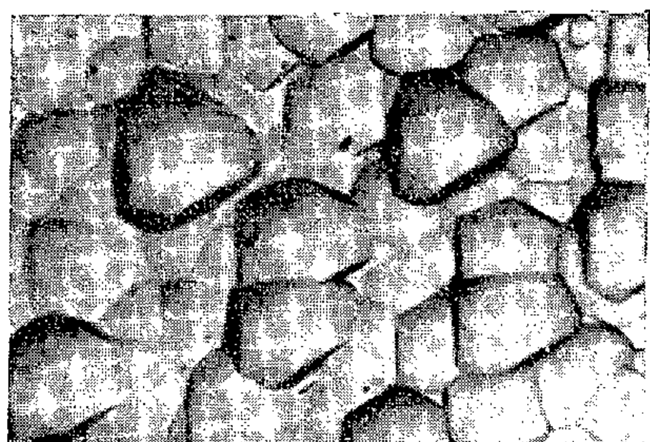
Cliché n° 2 (× 250).



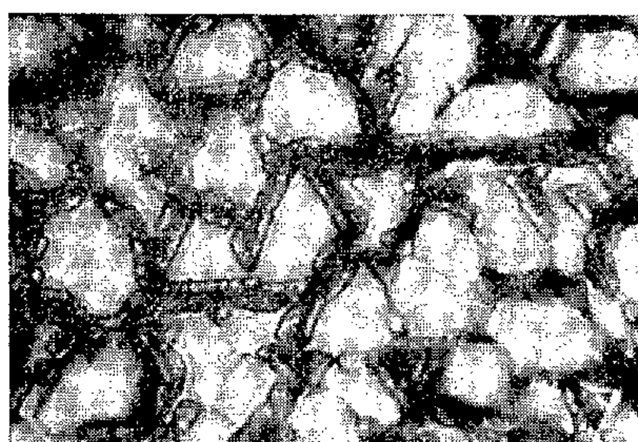
Cliché n° 3 (× 250).



Cliché n° 4 (× 250).



Cliché n° 5 (× 250).



Cliché n° 7 (× 250).



Cliché n° 6 (× 400).

c. Surface orientée suivant un plan (111). — De telles surfaces présentent, après attaque, des figures de corrosion représentées sur le cliché 5. L'action d'une solution d'eau oxygénée plus diluée conduit à l'aspect représenté sur le cliché 6 ([4]). Ces figures en creux aux contours arrondis admettent toutes un axe de symétrie d'ordre trois, intersection de trois plans de symétrie perpendiculaires au plan de la figure. On sait que germanium et diamant ont même structure et qu'on rencontre fréquemment des faces courbes (111) dans le diamant; on pouvait donc prévoir également pour le germanium l'apparition de faces (111) courbes lors de la corrosion concave, dans la direction d'un axe d'ordre trois. C'est bien ce que confirment les essais que nous avons exécutés. L'oxydation à 550° C (cliché 7) donne des grains localisés sur les arêtes qui séparent les figures de corrosion. Le fond des figures de corrosion n'est attaqué que pour une oxydation plus poussée, c'est-à-dire à une température plus élevée.

(*) Séance du 23 février 1959.
([1]) S. G. Ellis, *Transistors*, 1, 1956, R. C. A., p. 97.
([2]) J. T. Law et P. S. Meigs, *Semi-conductor Surface Physics*, R. H. Kingston, 1957, p. 383.
([3]) B. W. Batterman, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1236.
([4]) W. W. Tyler et W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1221.

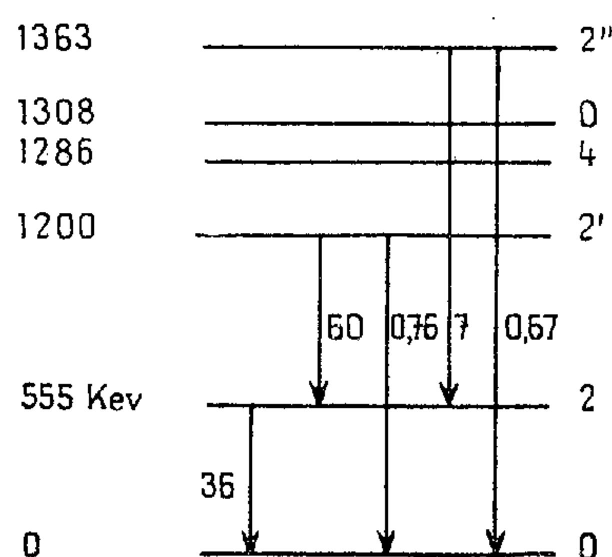
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le spectre de vibrations du noyau* ^{114}Cd. Note (*) de M. **Robert Arvieu**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le spectre ([1]) du ^{114}Cd présente dans une large mesure les caractéristiques d'un spectre de vibrations quadrupolaires collectives ([2]). Le premier niveau excité de spin 2 + à 0,55 meV, possède une probabilité de transition réduite vers le fondamental B (E_2; 2 → 0) égale à 36 unités Weisskopf, révélatrice d'effets coopératifs importants. A une énergie d'excitation sensiblement double de l'énergie de ce niveau, on rencontre le triplet de niveaux de spins respectifs 0, 2′, 4 dont les propriétés sont qualitativement en accord avec les prévisions du modèle des vibrations collectives quadrupolaires. La présence au-dessus de ce triplet d'un autre niveau de spin 2″ indique néanmoins qu'il est nécessaire d'introduire d'autres degrés de liberté que ceux qui décrivent les excitations collectives. Il a été suggéré ([3]) qu'il pouvait s'agir d'excitations intrinsèques des nucléons.

Nous examinons ici dans quelle mesure le couplage entre ces deux modes d'excitation permet de rendre compte plus finement de la structure du spectre du ^{114}Cd. Il s'agit en particulier d'expliquer la levée de dégénérescence du triplet collectif 0, 2′, 4, la position relative de ces niveaux par rapport au niveau d'origine intrinsèque 2″, et les déviations des proba-

bilités de transition par rapport aux prévisions du modèle des vibrations collectives pures.

Nous admettrons que la dynamique collective est déterminée par les neutrons de la couche incomplète et que les excitations intrinsèques sont créées par les deux trous en protons de la couche $g\ 9/2$. Le couplage $j-j$ de ces deux trous par l'intermédiaire des forces résiduelles, que nous supposerons du type $\delta(|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)$, conduit à des niveaux de spins 0, 2, 4, 6, 8 qui



vont interférer avec les niveaux collectifs purs 0, 2, 0, 2', 4, 2'', etc. Nous écrivons l'Hamiltonien de notre modèle : $H = H_0 + H_1 + H_{int}$ où

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu=-2}^{+2} [B |\dot{\alpha}_\mu|^2 + C |\alpha_\mu|^2]$$

est l'hamiltonien collectif;

$$H_1 = T_1 + V(r_1) + T_2 + V(r_2) + W \delta(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

est l'hamiltonien des deux trous en interaction dans un modèle en couches;

$$H_{int} = -K \sum_{\mu=-2}^{+2} \sum_{i=1}^{2} \alpha_\mu Y_2^\mu(\theta_i, \varphi_i)$$

décrit l'interaction particules-surface suivant A. Bohr ([4]). Avec l'hypothèse que le couplage particules-phonons est faible nous appliquons la méthode des perturbations ([5]).

La dégénérescence du triplet n'est levée qu'au quatrième ordre. Si à l'ordre zéro, le triplet et le niveau 2'' intrinsèque sont très voisins, un effet de résonance les fait se repousser très fortement. Nous avons discuté cette levée de dégénerescence en fonction des paramètres ajustables

$$\lambda = 0,1928 \frac{k^2}{C} \qquad \text{et} \qquad x = \frac{E_{2''}}{\hbar\sqrt{\frac{C}{B}}} = \frac{E_{2''}}{\hbar\omega}.$$

La dégénérescence du triplet est levée dans le bon ordre pour $2 < x < 2,5$ mais les niveaux 0 et 4 restent encore très voisins et le rapport $E_{2'}/E_2$ est toujours inférieur à 2 (tableau I, avec $\lambda = 0,3$).

TABLEAU I.

x.	E_2 (keV).	$E_{2'}$.	E_4.	E_0.	$E_{2''}$.	$\hbar\omega$.
Exp.	555	1 200	1 286	1 308	1 363	–
2,05	555	1 033	1 100	1 118	1 314	601
2,1	555	1 078	1 102	1 117	1 292	599
2,2	555	1 099	1 112	1 116	1 319	596

Il semble nécessaire d'introduire une certaine anharmonicité dans les vibrations collectives pour accroître en valeur absolue les rapports d'énergie à celle du premier niveau. Les différences d'énergie des niveaux du triplet sont en bon accord avec l'expérience pour $x = 2,05$, $\lambda = 0,3$. Nous avons calculé les probabilités de transition à l'aide des fonctions de la méthode des perturbations. Les paramètres collectifs ont été déterminés de manière à ajuster l'énergie et la probabilité de transition B (E_2 ; $2 \rightarrow 0$) aux valeurs expérimentales (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

x.	B_2/B_{irrot}.	$2 \rightarrow 0$.	$2' \rightarrow 0$.	$2'' \rightarrow 0$.	$2' \rightarrow 2$.	$2'' \rightarrow 2$.	C (MeV).
Exp.	–	36	0,76	0,67	60	7	–
2,05	12,02 / 10,73	36	0,5	5,78 / 0,13	72,11 / 73,05	180 / 202	47,4 / 42,32
2,01	12,07 / 10,81	36	0,15	5,76 / 0,12	71,7 / 72,7	40 / 45	47,3 / 42,35
2,2	11,99 / 10,82	36	0,05	5,06 / 0,14	72,08 / 72,9	8,3 / 9,4	46,5 / 41,97

On obtient encore un accord qualitatif convenable sauf en ce qui concerne le niveau 2″ d'origine intrinsèque pour lequel il semble que le mélange d'états collectifs soit trop important.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) MC GOWAN, *Congrès Phys. Nucl. Paris*, 1958.

(2) G. SCHARFF-GOLDHABER et J. WENESER, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 212; L. WILETS et M. JEAN, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 788; K. ALDER et coll., *R. M. P.*, 28, 1956, p. 432.

(3) M. JEAN et J. TOUCHARD, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 56.

(4) A. BOHR, *Kgle Danske*, 26, n° 14, 1952.

(5) CHOUDHURY, *Kgle Danske*, 28, n° 4, 1954; K. FORD et C. LEVINSON, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1.

(*Laboratoire de Physique Nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire de l'eau dans des solvants oxygénés et la pyridine.* Note de M. **Gérard Mavel**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié, la résonance des protons des mélanges eau-acétone, eau-*p*-dioxanne, eau-tétrahydrofuranne (THF). Nous avons : 1° distingué les effets de la *désassociation* de l'eau et de sa *complexation* avec les solvants étudiés, et la ypridine ; 2° comparé nos résultats à la théorie de J. A. Pople; 3° interprété les effets observés en équilibre eau *n*-mère + solvant ⇌ complexe + eau monomère.

La méthode utilisée est bien établie ([1]), mais l'autoassociation de l'eau complique l'interprétation des résultats. Nous considérons des inter-

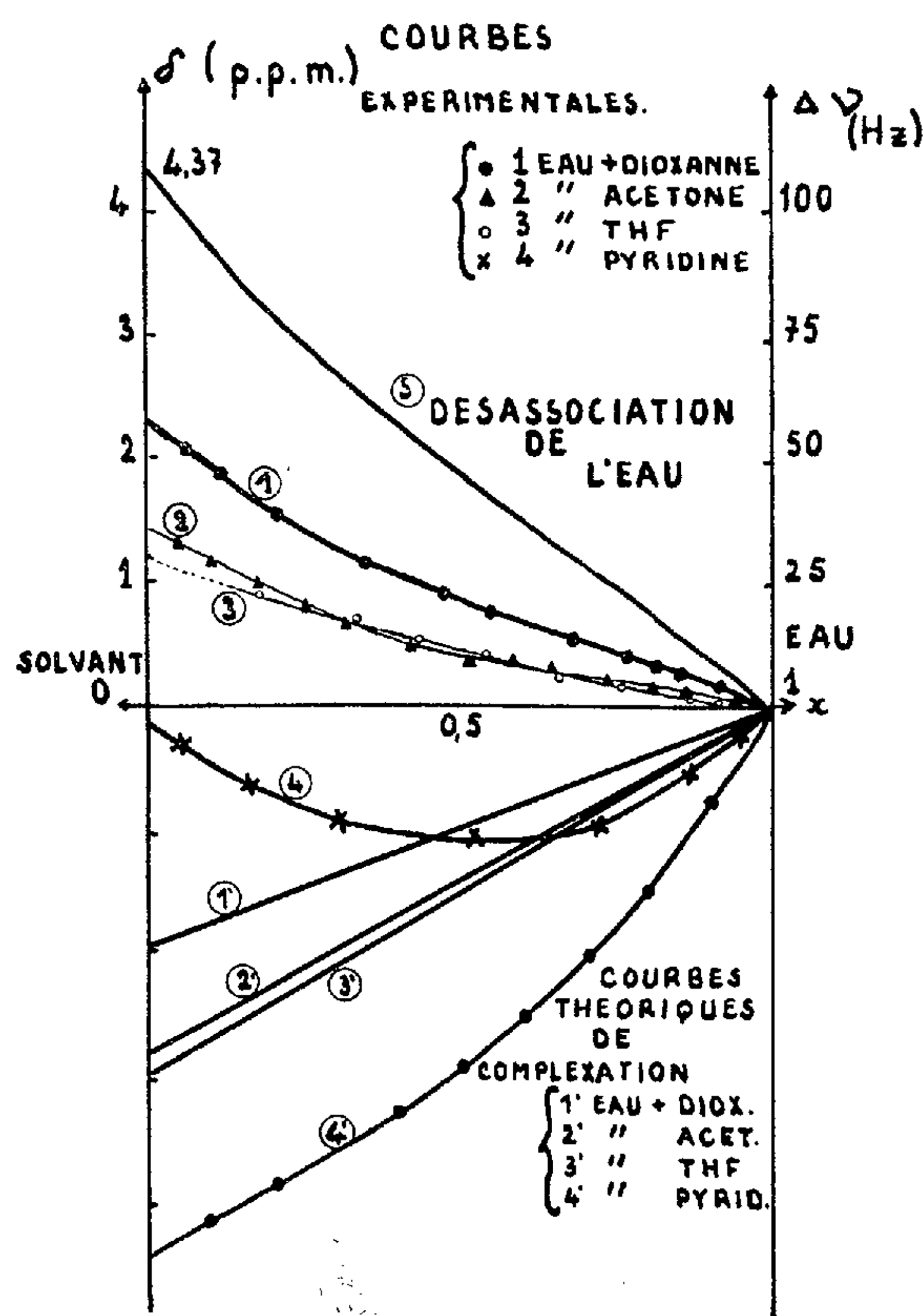
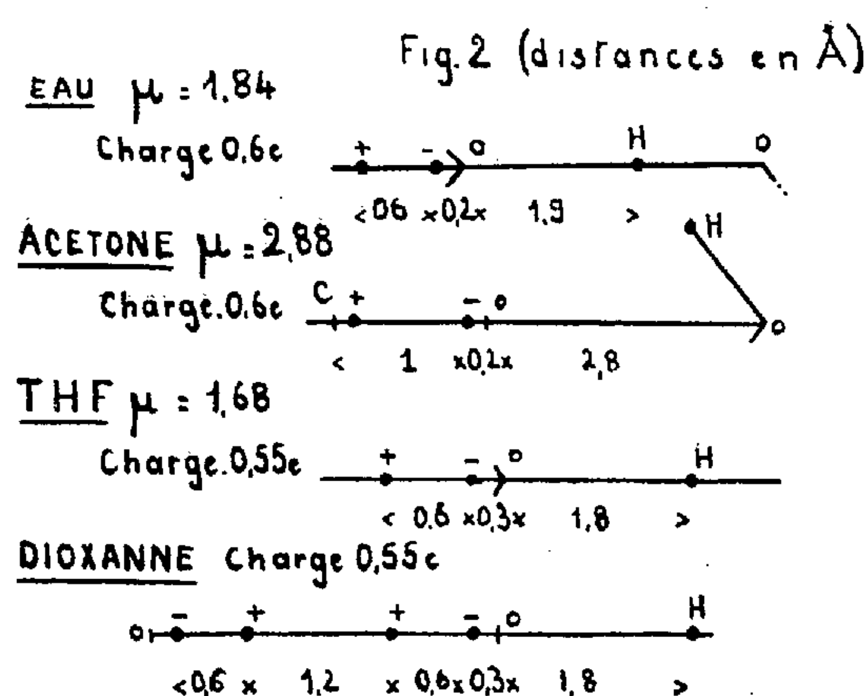


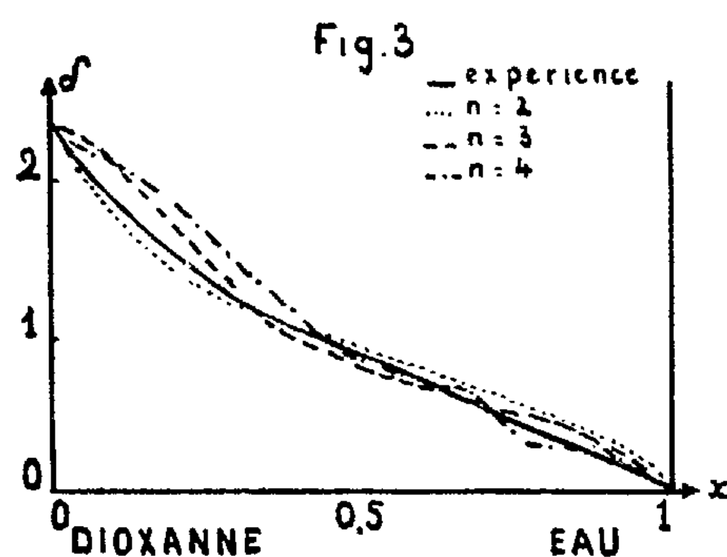
Fig 1

actions H_2O-H_2O, H_2O-solvant, le solvant étant peu ou pas associé [acétone correction de 3 Hz ([1a])]. Les mesures sont faites à 25 MHz (Trub-Taüber; bandes latérales; échantillon sphérique tournant) à $22 \pm 2^\circ$ C (repère interne : cyclohexane ou proton indépendant de la liaison hydrogène). La figure 1 donne le déplacement $\Delta\nu$, en hertz, et $\delta = \Delta\nu/\nu$ en 10^{-6},

en fonction de $x =$ [eau monomère]/[solvant] + [eau monomère]. Pour eau-dioxanne, l'accord avec les mesures, moins nombreuses, de P. Diehl [2], est satisfaisant. Nous donnons également les résultats de eau-pyridine [3].



Dans tous ces mélanges, il y a *deux phénomènes superposés : désassociation* et *complexation* de l'eau. Or (*fig.* 1), δ étant positif *pour les solvants oxygénés, la désassociation l'emporte*; *au contraire, pour la pyridine* il y a *un minimum* (*compensation des deux effets*). Pour la désassociation complète de l'eau, $\delta = 4,37$ [4]; nous calculons, à dilution infinie en eau, $\delta_{\text{complexation}} = -4,37 + \delta_{\text{observé}}$ (tableau I, col. 4).



1° La courbe théorique [1] de complexation $\delta(x)$ étant, à 1 % près, une droite si la constante K_c de cet équilibre de complexation est inférieure à 1/50e [solvants oxygénés [5]], nous pouvons, dans cette hypothèse (courbes 1′, 2′, 3′), obtenir à partir des courbes expérimentales (1, 2, 3) la *courbe de désassociation présumée* de l'eau (5); pour la pyridine (où K_c semble voisin de 1), nous pouvons inversement déduire de (5) et (4) la courbe de complexation (4′).

2° Nous nous sommes proposé d'appliquer la théorie de Pople [4]

(δ proportionnel au carré du champ électrique E créé par le solvant à l'endroit du proton étudié) dans l'approximation, grossière, des charges ponctuelles ([6]). Nous avons choisi les modèles (*fig.* 2) avec 2,9 Å pour la distance O...O de l'eau ([6a]) et un complexe bifurqué pour l'acétone ([7]). Ces modèles permettent de calculer δ ([4]); les valeurs absolues sont trop faibles (1/50e) mais *les rapports des différents δ sont approximativement conservés* (tableau I, col. 6).

Tableau I.

Eau+.	E calculé. (*fig.* 1).	$\delta_{compl.}$ calculé.	δ observé.	$\delta_{compl.}$ expér.	Rapport calculé.	Rapport expér.
Eau	*e*/18,5	−0,1	+4,37 ([6])	−4,37	1	–
Acétone	*e*/22,5	−0,066	+1,70 ±0,04	−2,67	1,48	1,64
THF	*e*/22,1	−0,07	+1,40 ±0,12	−2,93	1,42	1,49
Dioxanne...	*e*/25	−0,054	+2,40 ±0,08	−1,97	1,84	2,23

3° Enfin, on peut obtenir un ordre de grandeur de la constante K de l'équilibre eau + solvant ⇌ complexe + eau monomère. Elle dépend de l'hypothèse faite sur l'autoassociation de l'eau [degré d'association à 22°, 3,6 ([8])]. Dans chaque cas $(H_2O)_n \rightleftharpoons n\,H_2O$ ($n = 2, 3, 4$), on obtient une valeur moyenne de K_n = [complexe] [monomère]/[n-mère] [solvant], d'où des courbes théoriques pour les diverses valeurs de n (*fig.* 3). Pour les *faibles concentrations*, en eau, $n = 2$ semble fournir l'allure la plus satisfaisante, comme on pouvait s'y attendre. Aux concentrations moyennes, K_3 et surtout K_4 semblent conformes aux vues de P. Rumpf sur l'hydroxyalcoylation ([5]) (tableau II).

Tableau II.

Eau+.	K_2	$K_3.10^{+2}$.	$K_4.10^{+3}$.
Acétone	0,15 ± 0,1	0,6 ± 0,3	0,25 ± 0,15
Dioxanne	0,15 ± 0,1	0,6 ± 0,3	0,15 ± 0,1
THF	0,25 ± 0,15	1,5 ± 0,7	0,5 ± 0,25

(1) C. M. Huggins, G. C. Pimentel et J. M. Shoolery, *a. J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1244; *b. J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1311.
(2) *Helv. Phys. Acta*, 30, 1957, p. 91.
(3) M. et R. Freymann, étude non publiée.
(4) W. G. Schneider, H. J. Bernstein et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 601.
(5) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 C, 1953.
(6) *a.* E. Bauer et M. Magat, *J. Phys. Rad.*, 8, 1938, p. 318; *b.* E. S. Campbell, *J. Chem. Phys.*, 20, 1953, p. 1411.
(7) J. Errera, R. Gaspart et H. Sack, *J. Chem. Phys.*, 8, 1938, p. 63.
(8) V. Grignard, *Traité Chim. Org.*, 1, p. 170.

(Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, à la Sorbonne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude expérimentale de la diffusion des ions métalliques à travers les revêtements non conducteurs (vernis)*. Note (*) de M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode d'étude de la diffusion des ions à travers les revêtements métalliques, basée sur l'utilisation des radioisotopes, a été exposée il y a plusieurs années (1), (2), (3).

Dans la présente Note, on se propose de rendre compte des résultats obtenus en adaptant cette méthode à l'étude de la porosité des revêtements non conducteurs recouvrant une électrode métallique. Les expériences ont été effectuées sur des électrodes en cuivre sur lesquelles on a déposé un film cellulosique d'épaisseur variable.

Dans son principe, la méthode consiste à déposer le revêtement sur une électrode marquée par du radiocuivre, ^{64}Cu, à plonger cet échantillon dans une solution d'un sel de cuivre et à étudier simultanément les cinétiques :

a. de passage des ions marqués en solution;

b. d'établissement du potentiel par rapport à une électrode de référence.

L'électrode est un cylindre creux (diamètre extérieur, 10 mm; longueur, 25 mm) qui est fixé sur un support dont il est solidaire. Le support, le cylindre et la cellule sont montés coaxialement, l'axe commun étant l'axe de rotation du support, qui est entraîné à vitesse constante par un moteur synchrone. On réalise ainsi une agitation homogène en tous les points de la surface de l'électrode et une bonne reproductibilité de la vitesse d'agitation, nécessaire si l'on veut que les valeurs, obtenues dans une série d'expériences, des quantités d'ions Cu^{++} qui diffusent de l'électrode vers la solution, soient cohérentes. L'ensemble de la cellule plonge dans un thermostat à 25° C.

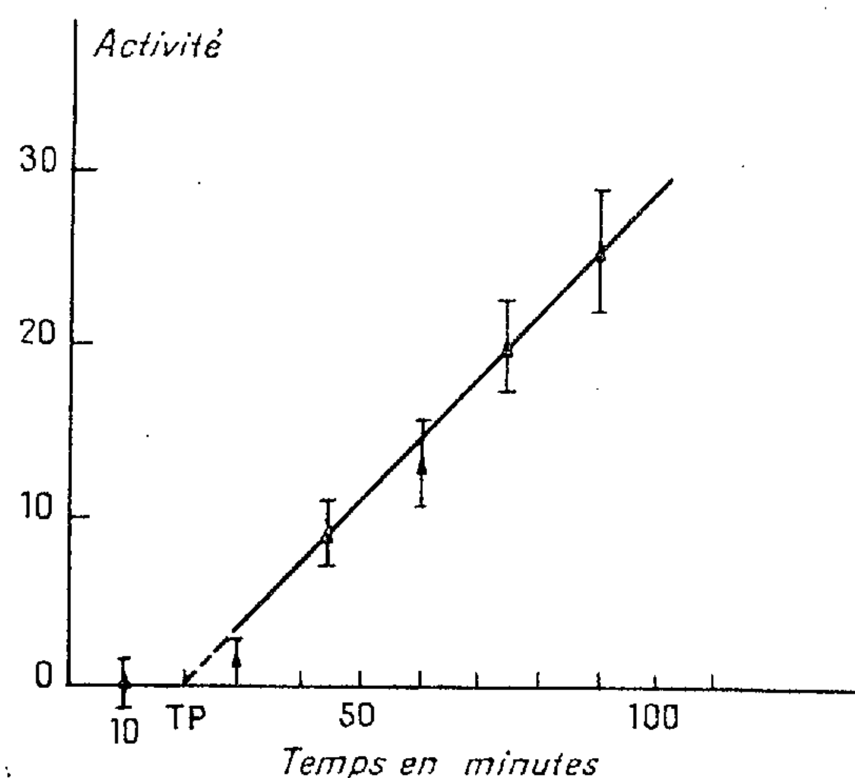
Nous exposerons dans cette Note les résultats relatifs à la diffusion des ions à travers le revêtement.

Les électrodes sont irradiées dans un flux de neutrons (opération effectuée par les soins du Commissariat à l'Énergie Atomique); le radioélément formé est ^{64}Cu. L'activité de chaque électrode au début de l'expérience est de l'ordre de 200 mC pour une masse de 7 g.

Chaque électrode est dégraissée par du trichloréthylène, puis décapée à l'acide nitrique concentré, rincée à l'eau distillée, séchée. L'électrode est ensuite montée sur son support où elle est vernie par plusieurs immersions dans un vernis cellulosique dilué avec un mélange acétone-butanol. L'épaisseur de la couche de vernis varie lorsqu'on modifie le nombre des immersions ou la viscosité du vernis par une dilution plus ou moins grande. On assure l'étanchéité du montage de l'électrode sur son support en appliquant sur les joints, au pinceau, une couche de vernis concentré. L'élec-

trode ne présentera alors à la solution que sa surface vernie; le contact électrique est établi par l'intérieur de l'électrode.

Après avoir immergé l'électrode vernie dans une solution de sulfate de cuivre (SO_4Cu, $5H_2O$) à 250 g/l, on suit, en fonction du temps, l'activité de l'électrolyte qui est initialement nulle par des prélèvements faits à des intervalles de temps réguliers. On trace la courbe d'activité des prélèvements en coups par minute en fonction du temps caractérisant l'instant du prélèvement; la figure représente une telle courbe.



Sur ce graphique, on peut définir le temps de passage T_p obtenu par extrapolation de la courbe pour l'activité nulle, en admettant que dès le début du passage des ions la loi de croissance de l'activité de l'électrolyte est linéaire.

Le temps de passage est donc le temps théorique mis par les ions Cu^{++} pour diffuser de l'électrode vers la solution. La pente de la courbe en un point représente la quantité d'ions Cu^{++} qui diffuse par unité de temps à l'instant considéré; nous retiendrons la pente au temps T_p que nous noterons Q_0.

A chaque expérience, il correspond une valeur T_p du temps de passage des ions en solution et une valeur Q_0. Le tableau ci-dessous rassemble une série de valeurs obtenues avec des vernis d'épaisseurs différentes ainsi qu'une valeur de Q_0 obtenue avec une électrode nue.

Temps de passage (mn) T_p.	Quantité ayant diffusé (g/mn) Q_0.	Temps de passage (mn) T_p.	Quantité ayant diffusé (g/mn) Q_0.
o (électrode nue).....	$21\,000.10^{-9}$	7 ± 1..............	140.10^{-9}
o....................	3 200 »	20 ± 5..............	130 »
o....................	400 »	35 ± 5..............	100 »
2....................	320 »	60 ± 5..............	40 »
5 ± 1...............	150 »	75 ± 5..............	17 »

Les deuxième et troisième valeurs sont obtenues avec des électrodes vernies mais la porosité du revêtement est telle qu'elle permet une diffusion immédiate des ions dans la solution. La méthode d'extrapolation ne peut pas mettre en évidence un temps de passage de l'ordre de quelques secondes, même s'il existe pour la troisième valeur, nous le considérerons comme nul. Les valeurs de Q_0 sont définies avec une précision supérieure à 10 %.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) Bonnemay, Makram et Royon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 955.

(2) Makram, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 920.

(3) Bonnemay et Royon, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2239.

(Laboratoire d'électrolyse du C. N. R. S.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de phénomènes d'adsorption intergranulaire en relation avec la fragilité intergranulaire, dans un nickel technique.* Note (*) de MM. **Guy Henry**, **Jean Plateau**, **Xavier Wache**, Mlle **Madeleine Gerber**, MM. **Isaac Behar** et **Charles Crussard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude des stries qui, aux joints de grains d'un nickel technique, accompagnent la fragilité intergranulaire. Elles sont par leur géométrie et leurs conditions de formation, analogues à celles qui se produisent au tout début de l'oxydation des surfaces métalliques. Les phénomènes observés peuvent être expliqués par l'hypothèse d'une adsorption aux joints des grains d'atomes en solution dans la matrice.

Nous avons étudié une coulée particulière d'un nickel technique. Ce nickel, refroidi lentement après recuit à 1050° C, présente une fragilité intergranulaire à 20° C alors que, après trempe à l'eau, la rupture est ductile, même à — 196° C.

La composition de ce métal est la suivante : C, 0,02 %; Mn, 0,01 %; Cr, 0,002 %; S 0,005 %; P, 0,002 %; Fe, 0,08 % et O_2, 0,005 %.

Des examens micrographiques montrent que les joints sont fréquemment striés dans le métal fragile (*fig.* 1 et 2) alors qu'ils sont lisses dans le métal ductile (*fig.* 3).

Dans une première série d'essais, des échantillons fragilisés (par refroidissement lent) et des échantillons non fragilisés (trempés à l'eau) ont été maintenus pendant 6 h à des températures échelonnées entre 500 et 1350° C, puis trempés à l'eau : *quel que soit l'état de départ* (fragile ou non) *les échantillons traités au-dessus de* 800° C *environ ne sont pas fragiles* (*et leurs joints sont lisses*) *tandis que les échantillons traités en dessous de cette température sont ductiles* (*et leurs joints sont striés*).

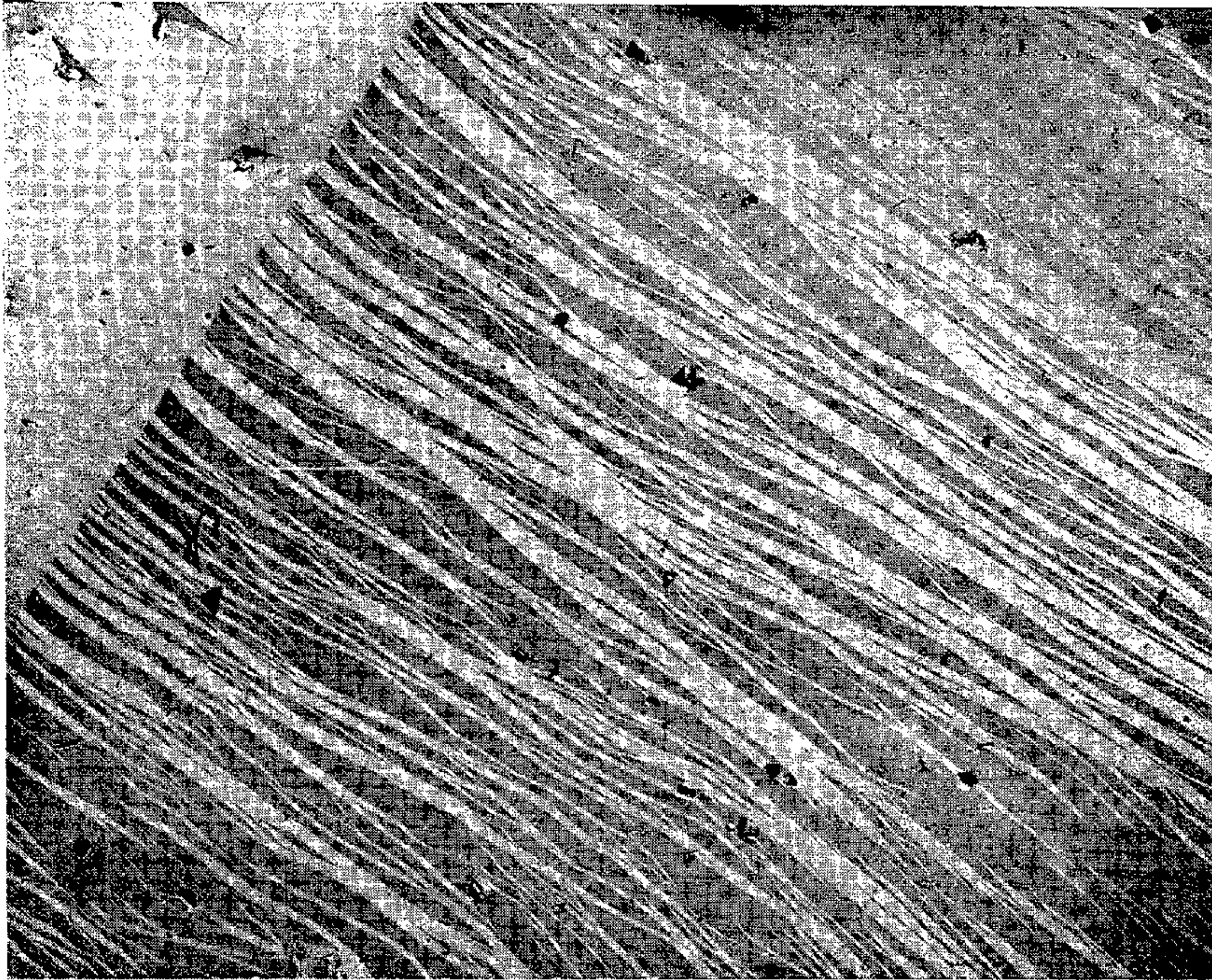


Fig. 1. — Nickel refroidi lentement après traitement à 1050° C.
Microfractographie de la rupture intergranulaire (× 4 000).

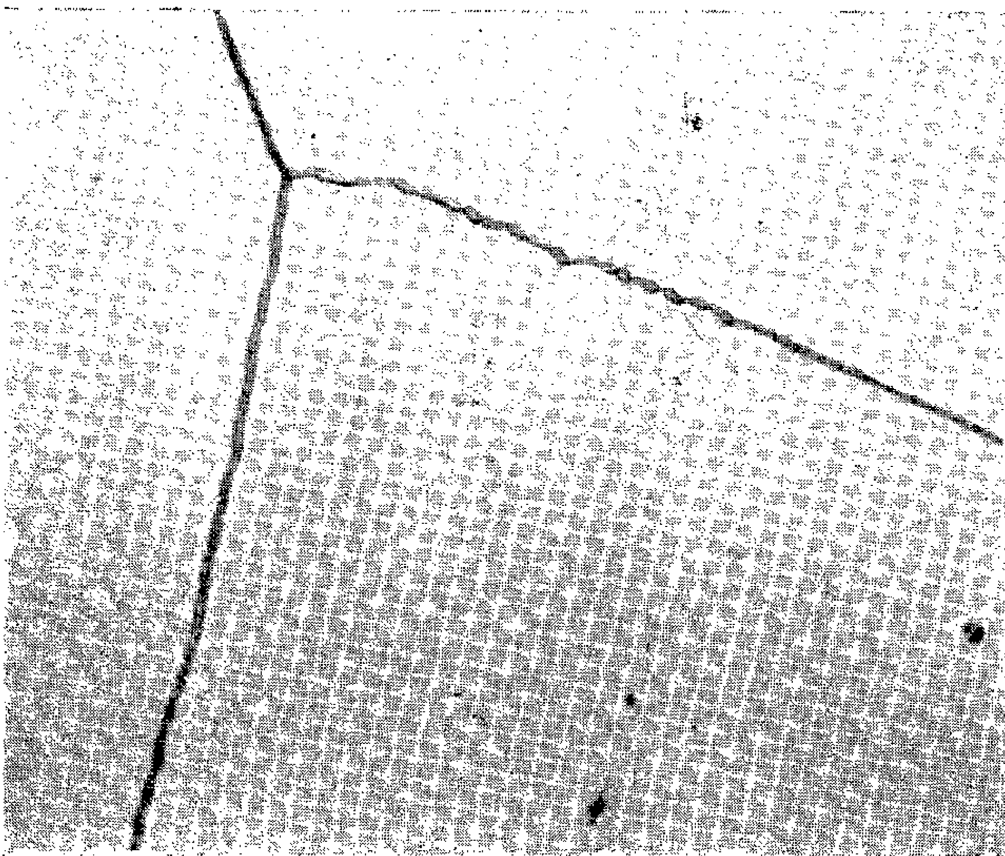


Fig. 2. — Nickel refroidi lentement après traitement à 1050° C. Coupe micrographique (× 1200).

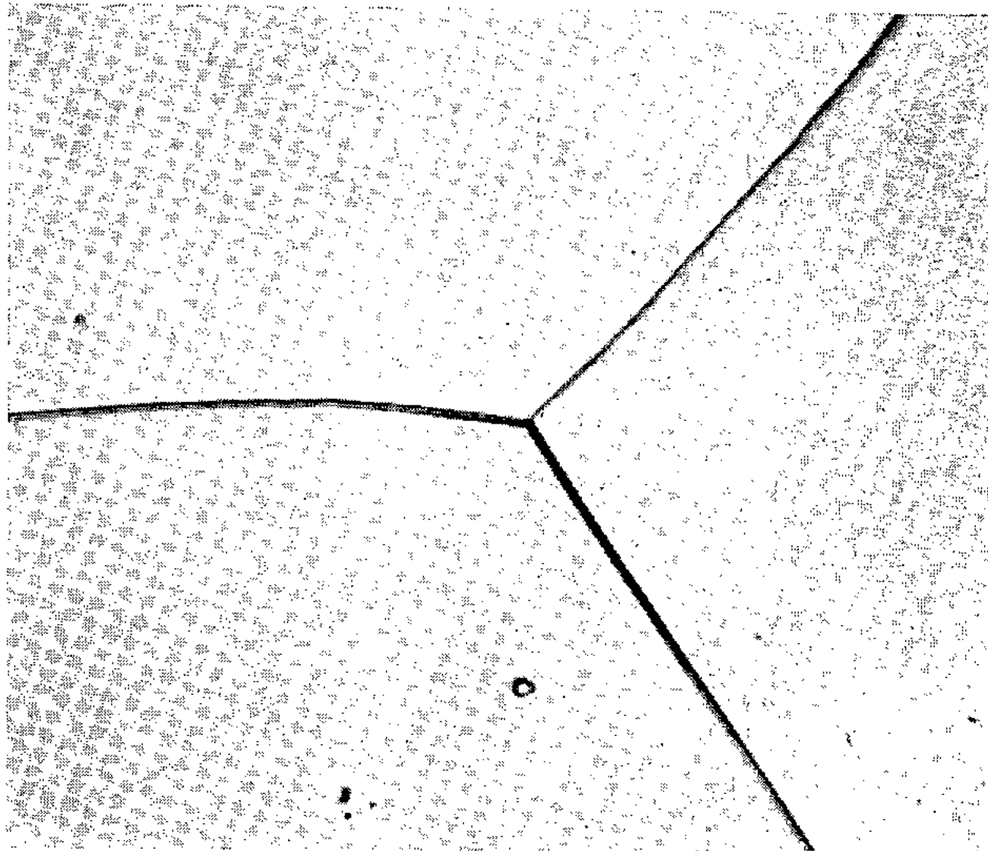


Fig. 3. — Nickel refroidi à l'eau après traitement à 1050° C. Coupe micrographique (× 750).

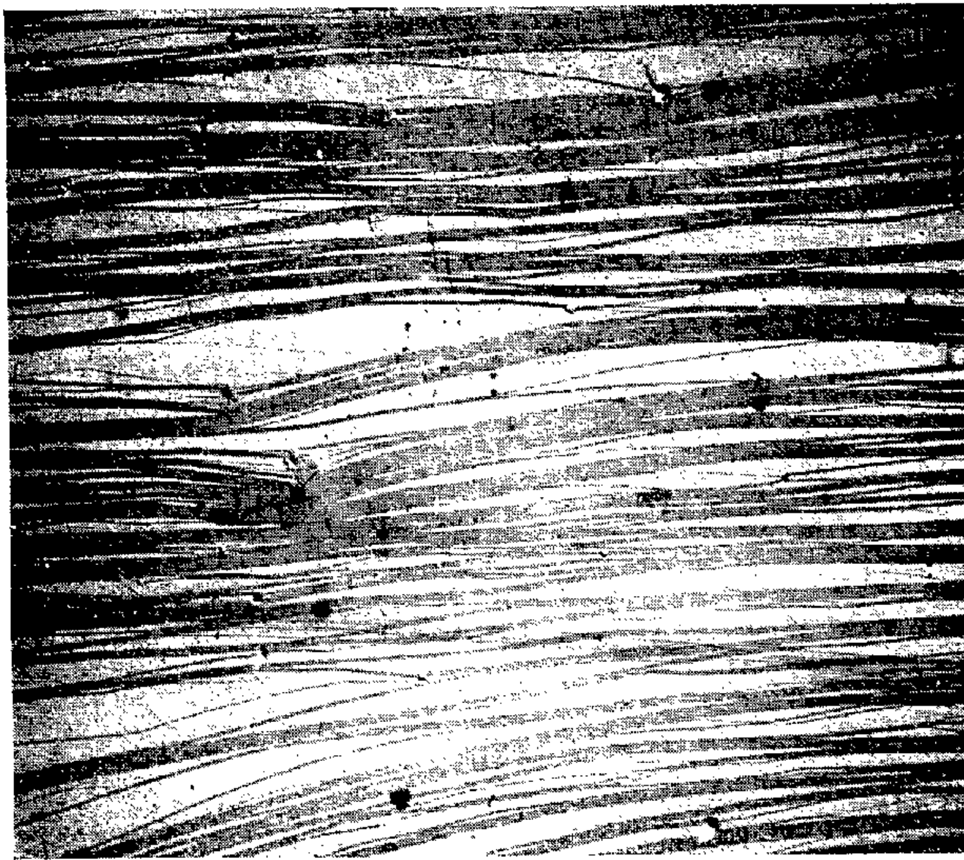


Fig. 4.

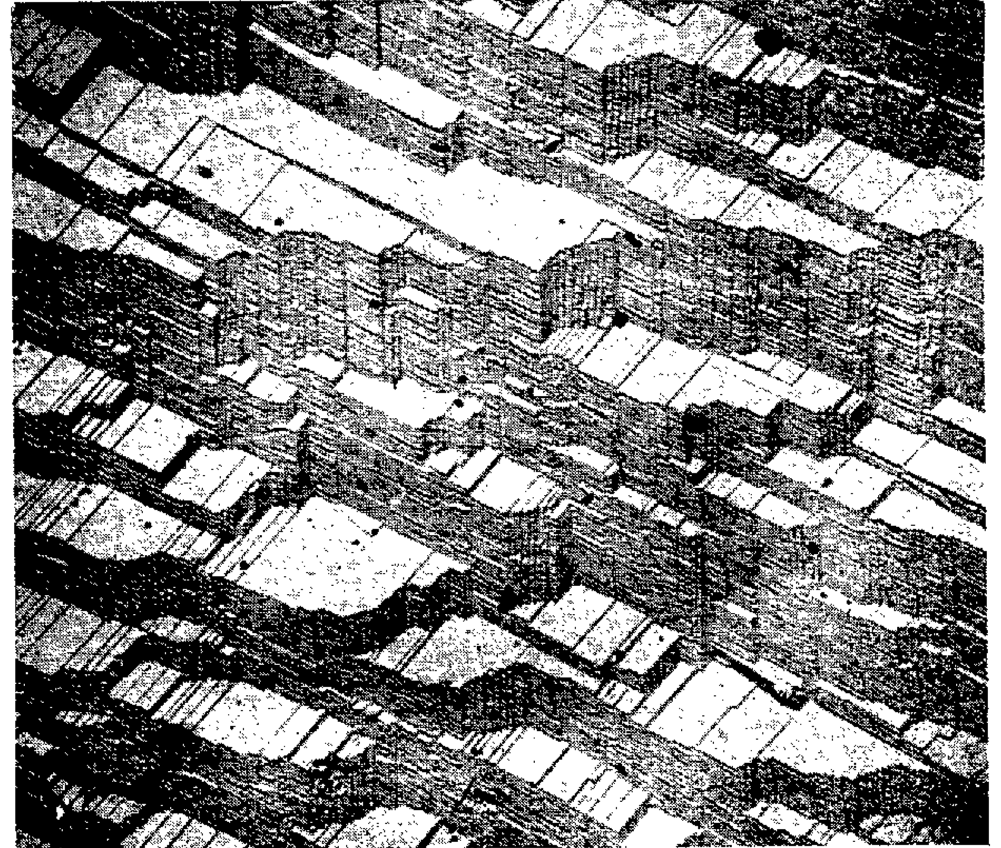


Fig. 5.

Fig. 4. — Nickel traité 20 mn à 900° C (refroidissement eau), puis 40 h à 650° C (refroidissement eau). Microfractographie de la rupture intergranulaire à — 196° C (× 3 000).

Fig. 5. — Nickel traité 20 mn à 900° C (refroidissement eau), puis 174 h à 650° C (refroidissement eau). Microfractographie de la rupture intergranulaire à — 196° C (× 15 000).

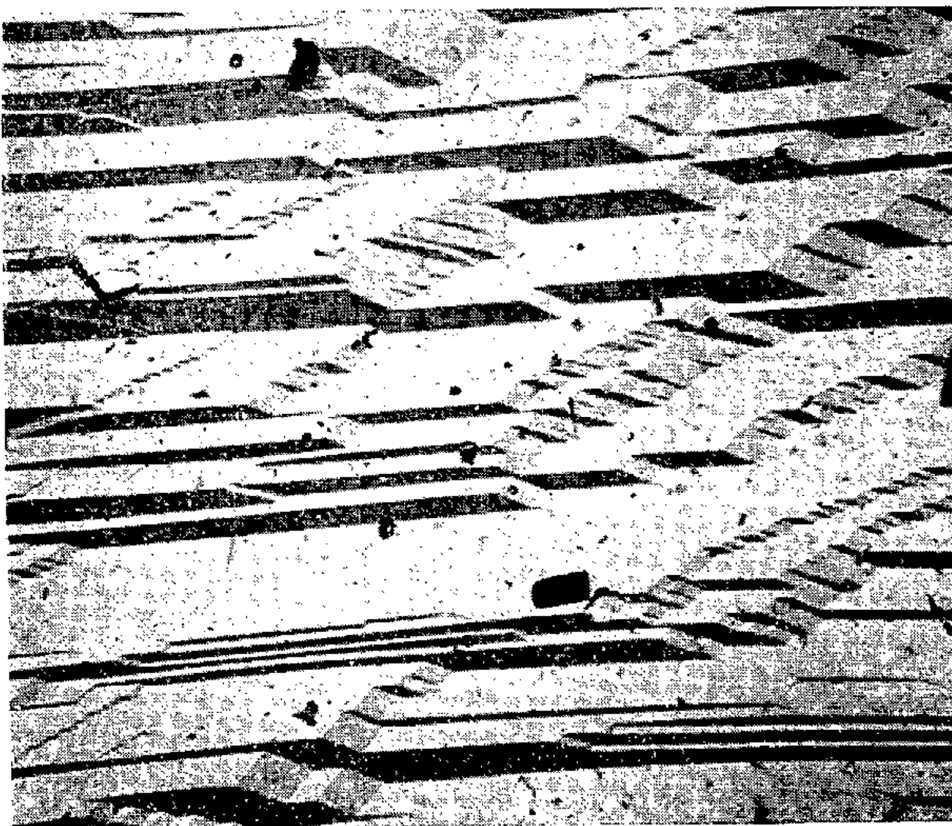


Fig. 6 (× 15 000).



Fig. 7 (× 15 000).

Fig. 6 et 7. — Nickel traité 20 mn à 900° C (refroidissement eau) et revenu 312 h à 650° C. Microfractographies de la rupture intergranulaire à — 196° C.

Dans une deuxième série d'essais, des fils de 0,7 mm de diamètre ont été soumis, après recristallisation à 900° C puis trempe à l'eau, à des traitements isothermes (arrêtés par trempe à l'eau) de durées variables (jusqu'à 300 h) entre 450 et 700° C. Ils ont ensuite été rompus par traction à — 196° C, et examinés par micrographie optique et électronique.

Dans la limite des essais effectués, l'évolution des caractéristiques mécaniques en fonction du temps de maintien est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, ce qui prouve *qu'il intervient un mécanisme activé.* D'autre part, dans tous les cas examinés, *si la rupture est ductile les joints de l'échantillon non rompu sont lisses,* tandis que *si la rupture suit les joints, la microfractographie y révèle,* en certaines régions au moins, *des stries,* qui peuvent être très fines.

Lorsque le temps de maintien croît, la proportion des zones striées croît également : à 650° C, après un traitement de 300 h, elles couvrent environ les 9/10e de la surface des joints. De plus, l'aspect et la dimension des stries évoluent : pour les durées de traitement faibles, jusqu'à 24 h à 650° C, les stries présentent deux systèmes de facettes (*fig.* 4) dont la largeur croît avec le temps de maintien. L'un seulement de ces deux systèmes correspond à un plan cristallographique dans l'un des grains adjacents. L'orientation de ce plan, déterminée d'après l'angle des lignes de glissement, peut être, suivant le joint considéré, celle d'un plan (100) ou d'un plan (111). Au contraire, pour des traitements plus longs, il apparaît en certaines régions des facettes parallèles à trois directions fixes, qui semblent toutes cristallographiques (*fig.* 5 et 6). Cet aspect résulte, parfois au moins, d'une réorganisation des facettes non cristallographiques observées pour des traitements plus courts (*fig.* 7). Enfin, pour les temps de maintien les plus longs, si la température est assez basse (650° C ou moins) il apparaît aux joints des grains un précipité de forme géométrique, qui n'a pas jusqu'ici été identifié.

L'aspect des stries observées sur les joints de grains, leurs relations cristallographiques avec le réseau de l'un des grains adjacents, les conditions de leur formation en fonction de la température, leur évolution en fonction du temps de maintien et enfin l'apparition à basse température d'une phase nouvelle conduisent à les rapprocher de celles qu'on observe au tout début de l'oxydation thermique, sur les surfaces métalliques [1] à [3]. Ces stries superficielles résulteraient d'une adsorption chimique d'oxygène [2]. Par analogie, *nous pensons que les stries intergranulaires pourraient être la conséquence de l'adsorption aux joints des grains d'atomes en solution dans la matrice.* Il en résulterait une baisse d'énergie interfaciale, sensible surtout pour certaines orientations du joint, parallèles à des faces cristallographiques denses de l'un des réseaux adjacents. Un remaniement de la forme du joint faisant intervenir surtout la diffusion intergranulaire

conduirait alors à un état d'énergie minimum dans lequel le joint suivrait ces faces cristallographiques.

La comparaison de la composition chimique du nickel étudié avec celle d'autres coulées, non fragilisables, ne nous a pas permis de parvenir à une conclusion quant à la nature des atomes adsorbés.

Cependant, le nickel étudié n'est plus fragilisable s'il a été traité dans l'hydrogène sec pendant un temps suffisant (des essais ont été effectués à 650 et à 1050° C). Enfin, le nickel ainsi affiné peut être à nouveau fragilisé par traitement à 650° C dans une atmosphère oxydante.

L'oxygène figurerait donc parmi les éléments susceptibles d'être adsorbés aux joints.

La fragilité intergranulaire, qui apparaît en même temps que les stries, peut s'expliquer, dans l'hypothèse d'une adsorption aux joints, par la baisse d'énergie superficielle liée à la présence d'une couche adsorbée sur les lèvres d'une fissure intergranulaire : Il en résulte en effet, en application de la théorie de Griffith, une diminution de la contrainte critique sous laquelle une fissure de longueur donnée peut se propager. Cependant la comparaison de l'évolution des caractéristiques mécaniques et du faciès des stries (6) conduit à penser que ce facteur n'est pas le seul : la géométrie même du joint semble intervenir, les stries les plus fines conduisant à la plus grande fragilité. Il se pourrait que les conditions dans lesquelles peuvent se former des empilements de dislocations nocifs, soit dans les grains, soit même dans les joints, soient modifiées si certaines portions du joint sont parallèles à un plan de glissement.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) J. Moreau et J. Bénard, *J. Inst. Met.*, 83, 1954, p. 87.
(2) J. Moreau, J. Bénard et J. Plateau, *Z. Elektroch.*, 61, 1957, p. 5965.
(3) J. Bénard, J. Moreau et F. Gørnlund, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 756.
(4) J. Moreau, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2476.
(5) A. J. W. Moore, *Acta Metal*, avril 1958.
(6) G. Henry, Mémoire pour l'examen d'ingénieur diplômé par l'État (C. N. A. M.), Paris, 1958.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouvelle détermination des constantes d'autodiffusion intergranulaire du fer cubique centré.* Note (*) de MM. Claude Leymonie, Yves Adda, Alexis Kirianenko et Paul Lacombe, présentée par M. Georges Chaudron.

L'application de la méthode de sectionnement au tour à des cylindres polycristallins de fer recouverts de fer radioactif et soumis à des traitements de diffusion entre 580 et 616° C, a permis de caractériser le phénomène d'autodiffusion intergranulaire par la relation $D_j\delta = 6,5.10^{-7} \exp(-40\,000/RT)$, δ étant la largeur du joint de grain, et de justifier ainsi l'emploi de la méthode plus rapide décrite antérieurement.

Dans une Note antérieure [1], nous avons décrit une méthode permettant de déterminer l'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire du fer en phase α, grâce aux techniques des radiotraceurs. Elle consistait à faire diffuser à basse température (entre 550 et 700° C) une couche mince des isotopes ^{55}Fe et ^{59}Fe dans des plaquettes polycristallines, puis à étudier la variation de l'activité β globale des échantillons après abrasion de couches métalliques successives en fonction de l'épaisseur enlevée. Il était ainsi possible de déterminer, à chaque température, la profondeur pour laquelle l'activité globale était égale à une fraction arbitraire, mais aussi faible que possible, de l'activité du dépôt initial. On pouvait, en déduire, par application de la théorie de Fisher [2] l'énergie d'activation cherchée. Appliquée à du fer Armco (pureté 99,6 %), cette méthode avait permis de trouver pour l'autodiffusion intergranulaire en phase α une énergie d'activation de 45 kcal/at-g. Ultérieurement, elle a donné, pour le même métal, 41 kcal/at-g en phase γ [3] et 49 kcal/at-g pour un fer de haute pureté (99,99 %) en phase α.

On peut penser que ces valeurs, surtout celles concernant le domaine α présentent une certaine incertitude, pour deux raisons principales. En premier lieu, l'énergie d'activation d'autodiffusion massique, utilisée dans les calculs, est encore mal connue en phase α [4]. En second lieu, les phénomènes de diffusion dans le fer cubique centré sont caractérisés par des vitesses très faibles, ce qui entraîne une décroissance très rapide de l'activité en fonction de la distance [1]. Il en résulte que les faibles profondeurs-limites déterminées par abrasion ne sont pas connues d'une manière très précise (difficultés des pesées, influence possible du diamètre des grains d'abrasif, même si les polissages sont effectués très légèrement, nécessité de présenter à l'abrasion une face toujours perpendiculaire à la direction de diffusion). Il nous a donc semblé utile de déterminer à nouveau par la méthode classique de sectionnement les constantes d'autodiffusion intergranulaire du fer en phase α.

Fisher a montré que, si la diffusion est préférentielle dans les joints de grains, on doit observer une variation linéaire du logarithme de la concentration c en isotopes radioactifs, à la distance y du dépôt, en fonction de y. Si m est la pente de la droite obtenue, on peut en déduire le coefficient d'autodiffusion intergranulaire D à la température I à l'aide de la relation

$$D_j\,\delta = \frac{2(\log e)^2}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}}\,\frac{D_v^{\frac{1}{2}}}{m^2}, \tag{1}$$

D_v étant le coefficient d'autodiffusion en volume à la même température, t le temps de recuit et δ la largeur du joint de grain; cette grandeur étant mal connue, nous donnerons simplement la valeur de la quantité $D_j\,\delta$

qni est alors lié à la température par la relation

$$D_j \delta = D_{0j} \delta \exp\left(-\frac{Q_j}{RT}\right). \qquad (2)$$

Les essais ont été réalisés sur des cylindres de fer Armco de 1 cm de diamètre et 1 cm de long. Un dépôt des isotopes radioactifs ^{55}Fe et ^{59}Fe était réalisé sur une des sections droites par électrolyse d'une solution saturée d'oxalate d'ammonium contenant des traces de Cl_3Fe^*. Les cylindres étaient alors soumis à un traitement de diffusion sous vide dans des ampoules de silice, pendant des durées variant de 8 à 10 jours. Ils étaient trempés, puis ramenés à un diamètre de $(0{,}9 \pm 0{,}001)$ cm de manière à supprimer les effets de la diffusion superficielle, a éliminer les déformations éventuelles résultant du recuit et à permettre l'introduction dans la pince d'un tour de précision. L'emploi de cette machine permet d'éliminer les erreurs dues à la présence de grains d'abrasif et surtout d'usiner des faces successives bien perpendiculaires à la direction de diffusion. Les sectionnements, variant de 5 à 15 μ (épaisseurs déterminées à l'aide d'un comparateur au micron) ont été réalisés à l'aide d'un outil au carbure et les copeaux récupérés dans une boîte étanche entourant les échantillons ([5]) puis transportés dans de petits sacs en polyéthylène fermés à chaud. Chaque petit sac était alors introduit dans le « puits » d'un compteur à scintillations pour rayons γ (les rayons γ ne sont pas absorbés d'une manière notable par la polyéthylène). La mesure de l'activité des différentes couches a permis de tracer des courbes dont la figure 1 donne un exemple, et qui montrent que la relation (1) est bien vérifiée. Le calcul de $D_j \delta$, effectué en supposant que D_v est donné par la relation

$$D_v = 18 \exp\left(-\frac{64\,000}{RT}\right) \quad ([4])$$

a permis de tracer la courbe de la figure 2 donnant D_j (porté en ordonnées logarithmiques) en fonction de $1/T$. La courbe a été tracée en supposant que $\delta' = 10$ Å. Les points relatifs aux quatre températures étudiées (580, 616, 636 et 656° C) se placent avec une bonne précision sur une droite qui permet de calculer les coefficients D_{0j} et Q_j et d'écrire que

$$D_j \delta = 6{,}5 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{40\,000}{RT}\right).$$

L'énergie d'activation, soit 40 kcal/at-g présente, comme nous l'avons dit, une imprécision due à l'imperfection de la connaissance des constantes d'autodiffusion en volume. Par contre, elle semble moins influencée par les erreurs expérimentales que la valeur antérieurement trouvée de 45 kcal/at-g. L'écart entre les deux valeurs est d'environ 10 %. La méthode décrite

ci-dessus apparaît comme plus précise que la technique initiale mais celle-ci, relativement rapide et ne nécessitant pas l'utilisation d'un appareillage de haute précision, semble susceptible par une amélioration des procédés d'abrasion, de fournir des valeurs acceptables des énergies d'activation d'autodiffusion intergranulaire.

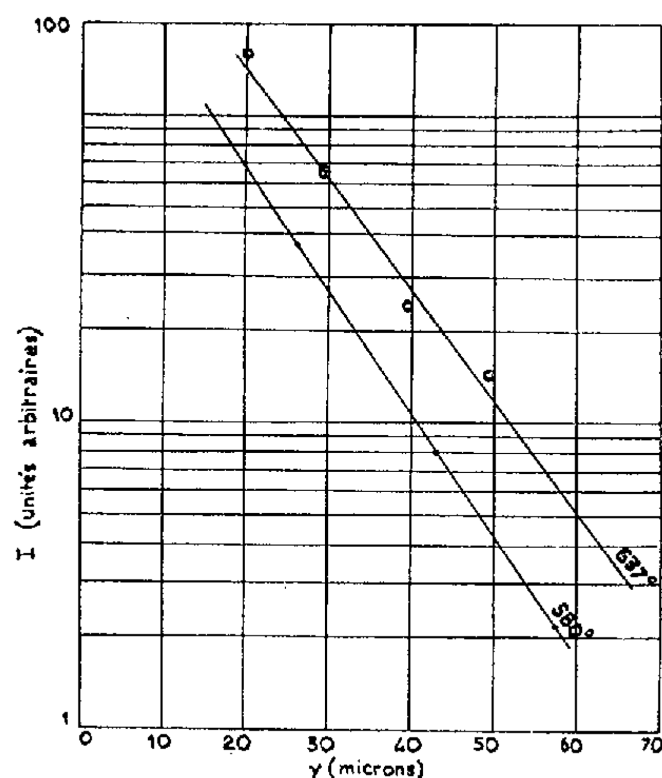


Fig. 1.

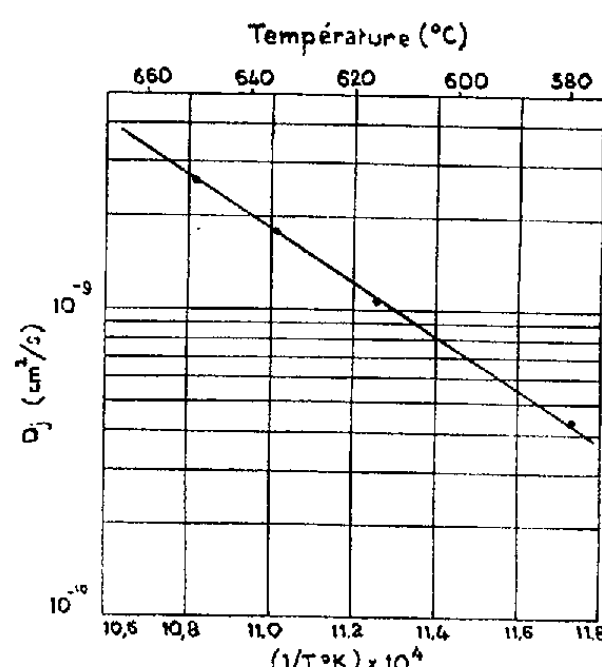


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de l'activité des sections (I en unités arbitraires) en fonction de la profondeur de pénétration y (microns). Températures de recuit 580-637° C, $t = 83{,}52 . 10^{-4}$ s.

Fig. 2. — Variation du coefficient d'autodiffusion intergranulaire D_j (en ordonnées logarithmiques, cm²/s) en fonction de $1/T$, inverse de la température absolue. La courbe est tracée en supposant que $\delta = 10$ Å.

Il faut enfin signaler que les constantes déterminées correspondent au phénomène de diffusion dans les joints les plus perturbés, alors que l'énergie d'activation varie avec la désorientation des cristaux contigus ([6]). Néanmoins, les grandeurs définies ci-dessus présentent un intérêt pratique et permettent, par exemple, d'attribuer définitivement la fin du mécanisme de frittage à une élimination des pores par les joints de grains ([7]).

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) C. Leymonie, P. Lacombe et C. Libanati, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2614.

(2) J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 74.

(3) C. Leymonie et P. Lacombe, *Rev. Mét.*, 56, 1959 (sous presse).

(4) C. Leymonie et P. Lacombe, *Rev. Mét.*, 55, 1958, p. 524.

(5) Y. Adda et A. Kirianenko, *Rev. Mét.*, 56, 1959 (sous presse).

(6) W. R. Upthegrove et M. J. Sinnott, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 50, 1959, p. 1031.

(7) G. Cizeron, *Thèse*, Paris, 1957.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les propriétés du fer pur chargé en hydrogène cathodique en présence de soufre, d'arsenic ou d'antimoine.* Note (*) de Mlle **Simone Besnard** et MM. **Christian Messager** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous présentons différentes expériences montrant la diffusion de certaines impuretés dans le fer au cours du chargement en hydrogène cathodique. La micrographie optique et l'étude au microscope électronique révèlent l'existence d'une précipitation intergranulaire qui rend le métal fragile.

Des échantillons de fer électrolytique recuit ont été soumis à des chargements en hydrogène cathodique de durées croissantes sous une densité

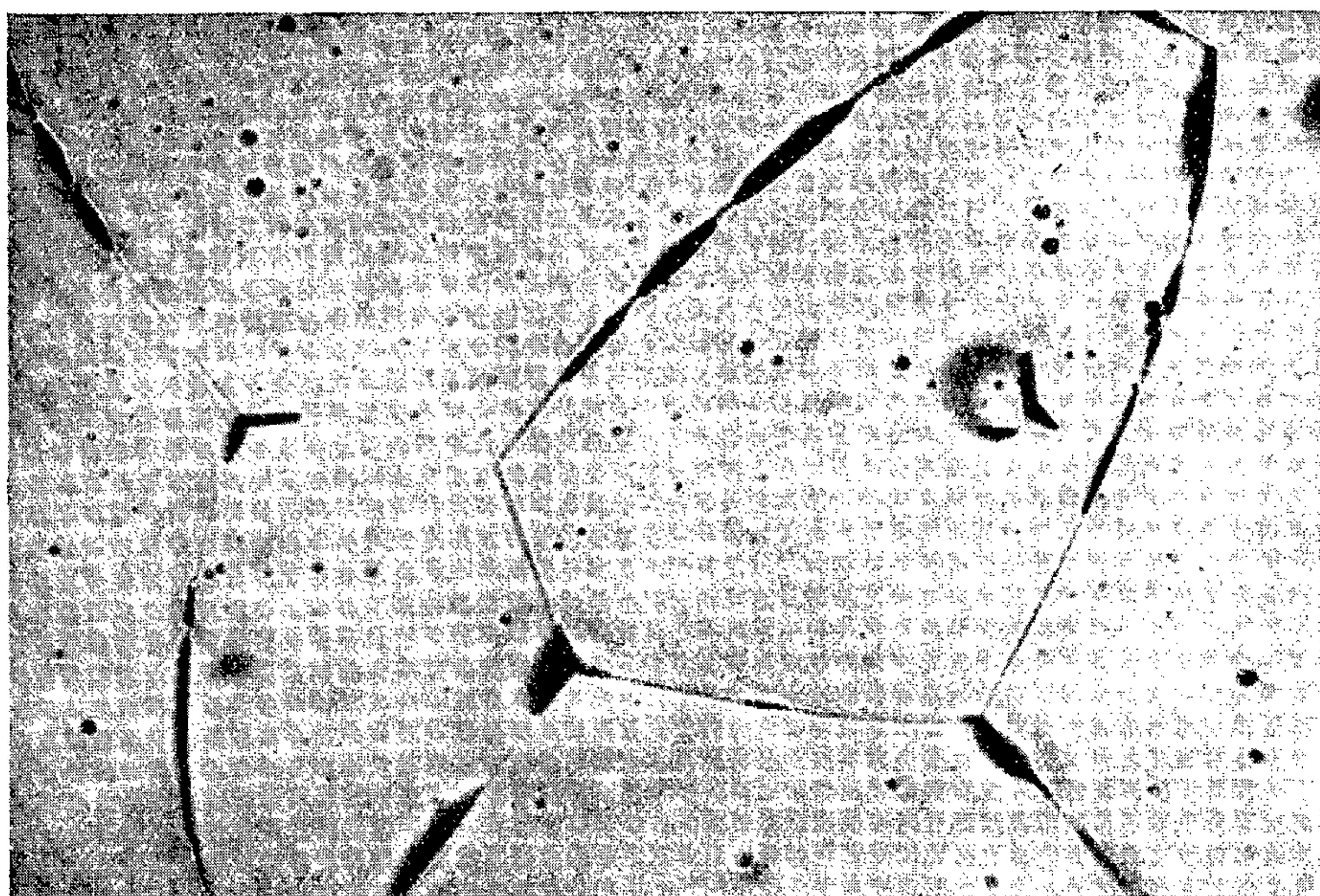


Fig. 1. — Fer électrolytique chargé en hydrogène en présence de chlorure d'antimoine. Aspect micrographique à 10 μ de profondeur après polissage électrolytique. On note la précipitation caractéristique aux joints de grains et une soufflure à l'intérieur d'un grain (× 275).

de courant de 10 A/dm², en présence de sulfure de sodium (1 g/l de H_2SO_4 10 N). L'étude micrographique montre que dans le cas d'un chargement d'une durée voisine de 5 mn, la présence de précipités aux joints de grains n'est pas observable, même après des polissages électrolytiques répétés. Les chargements d'une durée supérieure à 5 mn ne modifient pas l'aspect des échantillons en surface, les joints ont toujours leur aspect normal de lignes fines. Après un polissage électrolytique qui enlève une épaisseur de 1 à 2 μ de fer on voit apparaître des élargissements de

joints plus ou moins fragmentaires. A une profondeur plus grande, ces élargissements tendent à se rejoindre pour recouvrir finalement certains joints sur toute leur longueur. Le métal présente alors l'aspect caractéristique que nous avons étudié précédemment par micrographie et autoradiographie ([1]), ([2]). Enfin, si l'on poursuit les polissages, les joints redeviennent ponctués et à partir d'une certaine profondeur (une centaine de microns) il n'y a plus de précipité.

Ces expériences mettent donc en évidence l'existence d'une diffusion du soufre dans le fer, la précipitation d'un composé du soufre n'étant pas observable au voisinage de la surface.

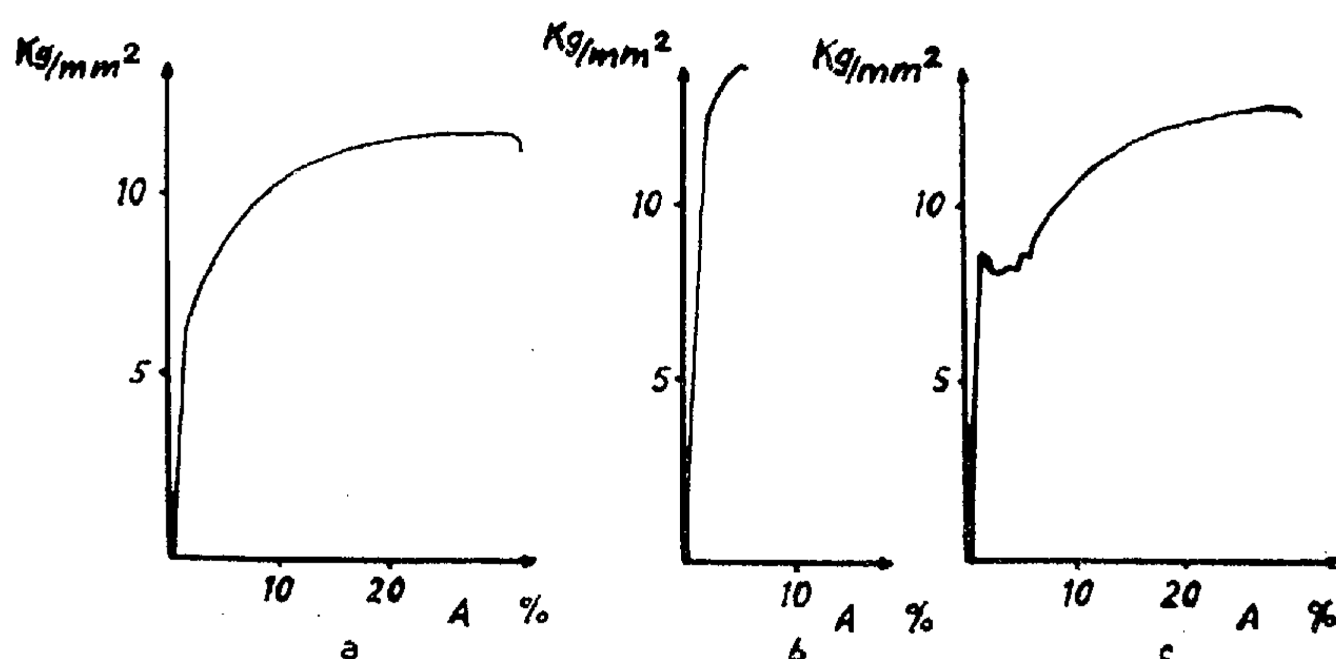


Fig. 2. — Courbes de traction :
a. du fer électrolytique recuit non chargé en hydrogène;
b. du fer électrolytique chargé en présence de chlorure d'antimoine;
c. du fer électrolytique chargé en présence d'antimoine et dégazé à 850° sous vide.

Dans les mêmes conditions de chargement des résultats comparables ont été obtenus en ajoutant au bain d'électrolyse de l'arsenic, que nous avons utilisé sous deux formes, anhydride arsénieux As_2O_3 et acide arsénique AsO_4H_3, et de l'antimoine à l'état de trichlorure $SbCl_3$. On retrouve la pénétration jusqu'à une profondeur de 100 μ environ. La micrographie de la figure 1 montre l'aspect observé à une profondeur de 10 μ dans le cas d'une addition d'antimoine (× 275).

L'addition de l'un de ces éléments au bain de chargement confère au métal chargé des propriétés mécaniques nouvelles. La figure 2 *a* représente la courbe de traction d'un échantillon de fer recuit, l'allongement est de 29 %; après chargement en présence d'antimoine (courbe *b*) l'allongement passe à 6 %. Le dégazage à 110° qui élimine 80 % de l'hydrogène est insuffisant pour restituer au fer ses propriétés initiales. L'allongement n'atteint encore que 8 %. Rappelons que dans les mêmes conditions de dégazage le fer chargé en hydrogène, sans addition dans le bain d'électrolyse, recouvre sensiblement ses propriétés. Pour redonner au

métal ses propriétés après chargement en présence de Sb il est nécessaire d'effectuer un recuit à température élevée (courbe *c*). Parallèlement on constate que les joints de grains ont repris leur finesse normale. Par contre, ce recuit ne peut éliminer les soufflures dues à l'hydrogène qui se présentent comme dans la figure 1, à l'intérieur du grain. En effet, elles correspondent à une véritable décohésion du métal.

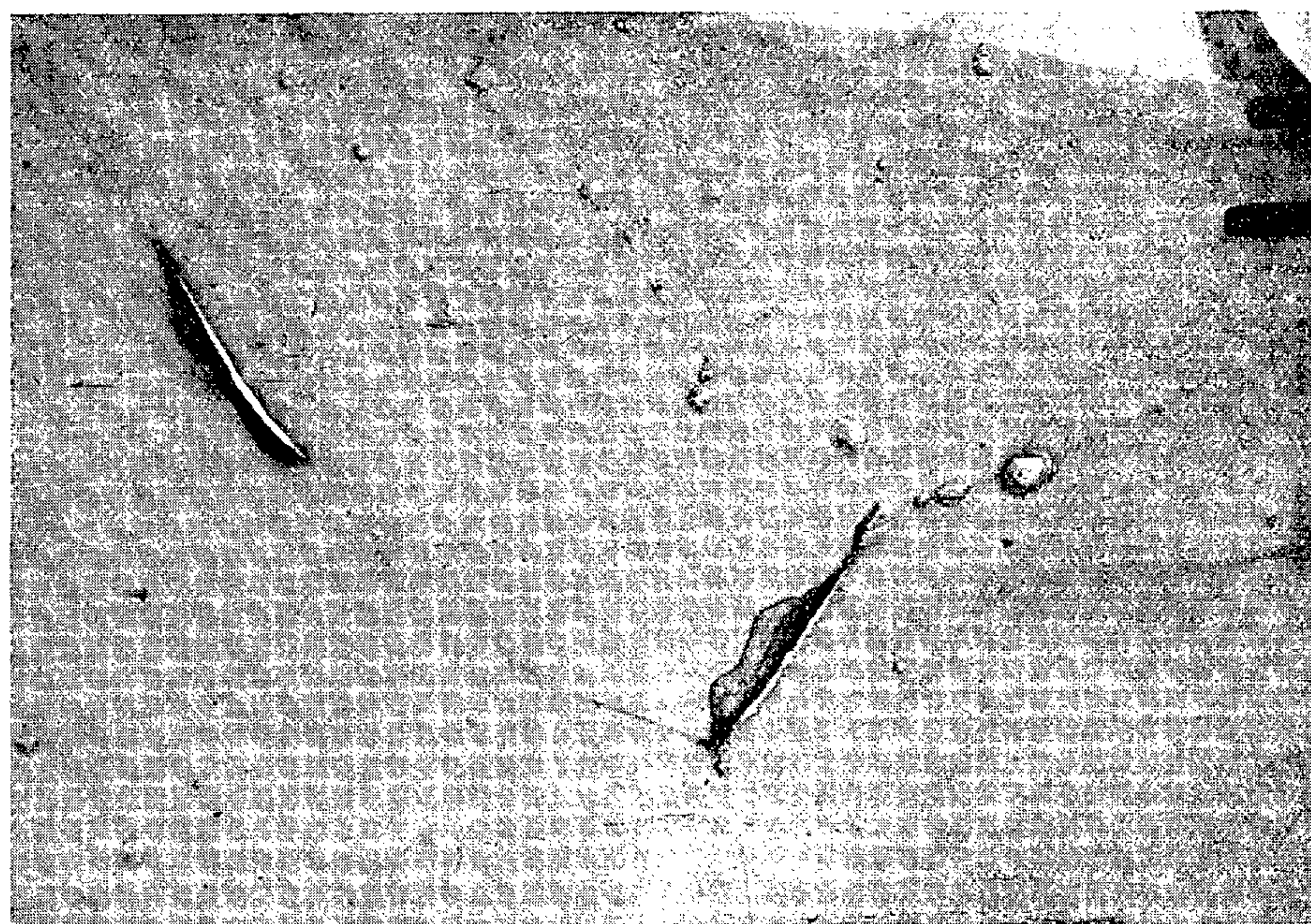


Fig. 3. — Micrographie électronique. Fer électrolytique chargé en présence d'acide arsénique. Micrographie prise à 5 μ de profondeur. On voit des précipités aux joints de grains (× 10 000).

Cette expérience montre donc que l'aspect caractéristique des joints de grains n'est pas dû à la présence des soufflures puisque l'élargissement des joints disparaît après recuit à température élevée alors que les soufflures sont toujours présentes après ce traitement.

Nous avons étudié au microscope électronique les éprouvettes chargées en présence d'arsenic, en utilisant la technique de la réplique directe au carbone. L'examen de la surface immédiatement après chargement confirme l'absence de précipitation. Après polissage électrolytique de l'échantillon chargé on observe (*fig.* 3, × 10 000) la présence des précipités mais leur largeur est plus faible que celle qu'on pouvait supposer en examinant les échantillons au microscope optique puisqu'elle atteint seulement le micron. Il faut remarquer qu'en dehors des précipités les joints restent très fins.

Le chargement en hydrogène cathodique permet la diffusion du soufre,

de l'arsenic et de l'antimoine dans le fer, et leur précipitation aux joints des grains. Il en résulte une fragilité du métal qui ne disparaît pas par élimination de l'hydrogène. L'action de ces éléments semble liée à leur propriété commune de former des hydrures.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) S. BESNARD, R. SANTINI et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 965.

(2) S. BESNARD et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 607.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de traces de fer sur la résistance électrique de l'aluminium de haute pureté à la température de l'hydrogène liquide.* Note (*) de M. **FRÉDÉRIC MONTARIOL**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par la mesure de la résistance électrique à basse température, il est possible de suivre la mise en solution solide ou la précipitation de traces de fer présentes dans l'aluminium très pur.

On peut caractériser la pureté d'un échantillon d'aluminium ou également suivre sa recristallisation par la mesure de la conductibilité électrique à la température de l'hydrogène liquide (1). Dans le cas de fils d'aluminium raffiné de titre 99,99 % soumis à des recuits isochrones à des températures croissantes, Caron a remarqué que la conductibilité électrique, après avoir atteint une valeur maximum pour un recuit à 400°C diminuait après des recuits à des températures plus élevées (2). Il a montré que cette variation provenait de la présence de fer à une teneur voisine de 20.10^{-6}; en effet, la solubilité de cette impureté dans l'aluminium est seulement de 9.10^{-6} à 400°C, elle est beaucoup plus grande à 600°.

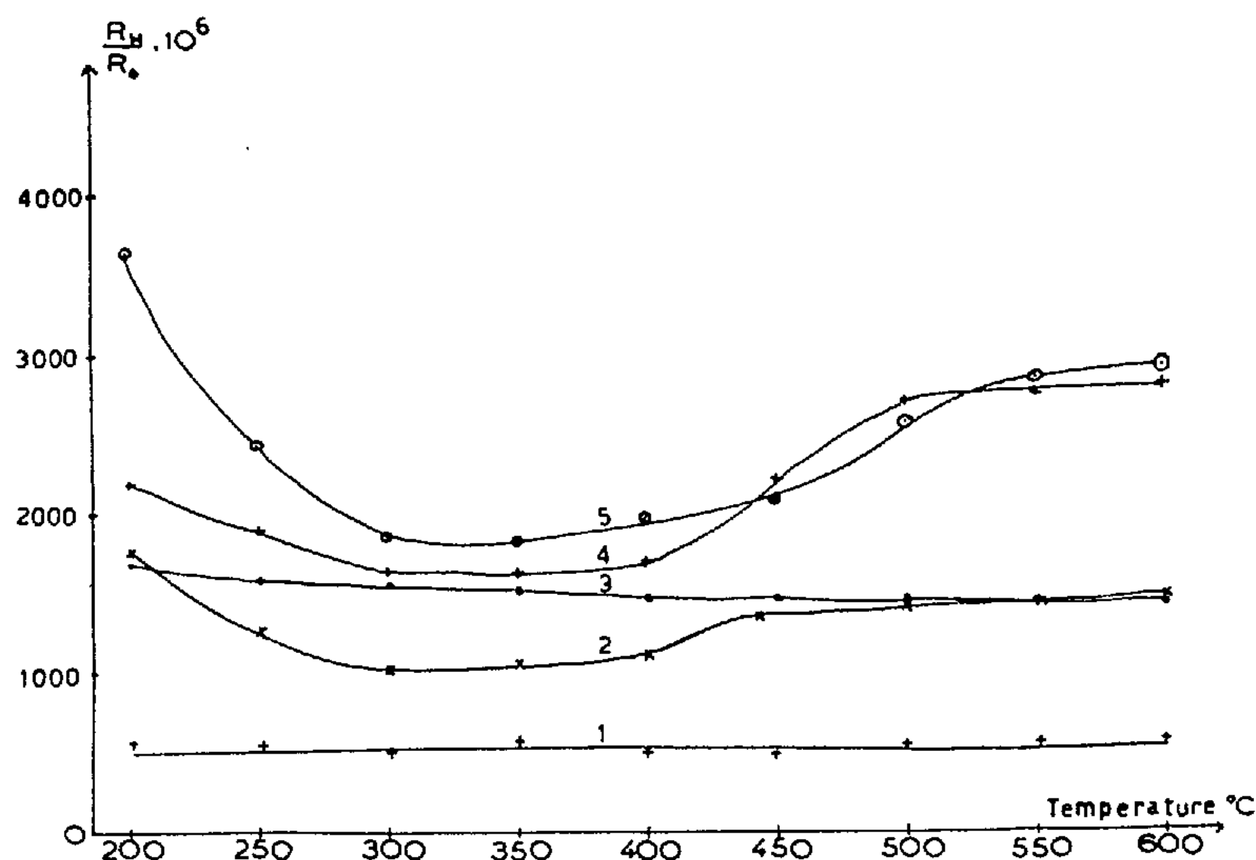
Nous avons repris cette étude sur des échantillons d'aluminium très purs de différentes compositions. Nous avons suivi l'évolution de la résistance électrique de fils après des recuits isochrones de 4 jours à des températures croissantes de 50 en 50°. Dans cette étude nous mesurons le rapport R_{H}/R_{0} des résistances à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante. Les résultats sont reportés sur la figure 1.

Il est important de remarquer que les métaux les plus purs présentent les phénomènes les plus simples : lorsque la recristallisation est achevée, la résistance relative reste en palier.

C'est le cas de l'aluminium de zone fondue (courbe 1) et de l'aluminium raffiné de titre 99,994 %, lingot n° 196 dont la teneur en fer est seulement de 4.10^{-6} (courbe 3).

Dans le métal qui contient une quantité de fer supérieure à 9.10^{-6} on observe une différence entre les valeurs de la résistance mesurées après

recuit à 600° et après recuit à 400° et celle-ci est proportionnelle à la quantité de fer au-dessus de 9.10^{-6} présente dans le métal. D'après nos premiers résultats, l'augmentation de résistivité est de $\Delta(R_{H}/R_0) = 41.10^{-6}$ pour une partie par million de fer, soit 2,2 μΩ.cm par atome pour 100.



Variation de la résistance électrique relative de fils d'aluminium de différentes puretés au cours de recuits isochrones de 4 jours.
1, aluminium de zone fondue; 2, aluminium de titre 99,994 %, lingot n° 308; 3, aluminium de titre 99,994 %, lingot n° 196; 4, aluminium à 0,0034 % de fer; 5, aluminium de titre 99,99 %.

L'aluminium de titre 99,994 %, lingot n° 308, contient 12.10^{-6} de fer; sa résistivité augmente de 270.10^{-6} entre 400 et 600°C (courbe 2), il se distingue ainsi du lingot n° 196. L'aluminium de titre 99,99 % contenant 30.10^{-6} de fer voit sa résistivité augmenter de 900.10^{-6} (courbe 5). Avec un alliage préparé en introduisant 0,0034 % de fer dans de l'aluminium de zone fondue nous avons vérifié que c'était bien cette impureté qui provoquait la variation de la résistance électrique (courbe 4).

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) F. MONTARIOL, *Thèse*, Paris, 1955; *Pub. Sc. Techn. Min. Air*, Fonds n° 344, p. 45.

(2) M. CARON, *Thèse*, Paris, 1955; *Pub. Sc. Techn. Min. Air*, Fonds n° 328.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et polycondensation du dimère de l'acide γ-aminobutyrique. Obtention du polybutanamide.* Note de MM. **Shunsuke Murahashi**, **Hikaru Sekiguchi** et **Heimei Yuki**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La réaction de Schotten-Baumann du chlorure de phtalimidobutyryle sur l'acide γ-aminobutyrique donne le dimère phtalylé :



$$C_6H_4(CO)_2N(CH_2)_3CO—NH(CH_2)_3CO_2H.$$

La déphtalylation de ce dernier fournit l'aminoacide dimère qui, polycondensé en milieu déshydratant à 100°, forme le polybutanamide.

La première réaction de formation du polybutanamide a été reportée par Noguchi et ses collaborateurs utilisant une méthode au carbothiophényle (1). Ce polyamide peut être aussi préparé par polymérisation directe en ouvrant le cycle de la γ-pyrrolidone, par la méthode de Ney et de ses collaborateurs (2). Il est encore indiqué que le polypeptide acide extrait du *Bacillus anthracis* et du *Bacillus subtilis* est un acide poly-γ-glutamique, dérivé carboxylique du polybutanamide (3). Toutefois, il semble que ce polymère, comportant un motif amide à cinq chaînons, n'est pas très stable à la chaleur et que les méthodes générales thermiques de polyamidification, soit par polymérisation de la lactame, soit par polycondensation de l'aminoacide, ne sont pas applicables. Nous avons remarqué qu'il en est de même si l'on emploie le dimère de l'acide γ-aminobutyrique, mais que la polycondensation effectuée à température relativement basse dans un milieu déshydratant peut fournir le polyamide.

Préparation du dimère : acide N-*(γ-aminobutyryl)-γ-aminobutyrique.* — La chloruration de l'acide phtalimidobutyrique est effectuée par réaction du chlorure de thionyle à la température ambiante. Après l'arrêt du dégagement du gaz chlorhydrique, le mélange réactionnel est chauffé durant 40 mn à 40°, puis évaporé à froid, sous vide. Il est ensuite redistillé plusieurs fois avec de l'hexane pour éliminer le chlorure de thionyle en excès. Recristallisé dans le mélange éther-éther de pétrole, le chlorure de phtalimidobutyryle a été obtenu sous forme d'écailles, F_{approx} 66°,5. Rdt 91 %.

La dimérisation a été effectuée en ajoutant en 2 h alternativement par cinquième, sous agitation vigoureuse à 5-8°, une solution de chlorure de γ-phtalimidobutyryle (1 mole) dans le dioxanne anhydre et une solution aqueuse de carbonate de potassium (1,1 mole) à un mélange d'eau et de dioxanne (1 : 1) contenant du carbonate de potassium (1 mole) et de l'acide γ-aminobutyrique (1 mole). Après une nuit de réaction, la solution a été distillée sous vide à température inférieure à 35°, neutralisée par l'acide sulfurique 3 N et extraite immédiatement par l'acétate d'éthyle. La couche

organique, séparée et séchée sur sulfate de sodium anhydre, a été concentrée, précipitée par une faible quantité d'éther pour éliminer des produits résineux, décantée et ensuite reprécipitée par l'éther de pétrole. L'acide N-(γ-phtalimidobutyryl)-γ-aminobutyrique est recristallisé dans l'acétate d'éthyle et l'éther de pétrole, cristaux aciculaires, F 129°. Rdt 59 %.

Analyse : $C_{16}H_{18}N_2O_5$, calculé %, C 60,34; H 5,70; N 8,80; trouvé %, C 60,45; H 5,57; N 8,61.

La déphtalylation a été effectuée en ajoutant, sous agitation, une quantité calculée de solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine [concentration 1 mole/l, déterminée par la méthode de Kolthoff ([4])], à la solution alcoolique du dimère phtalylé. Le plus souvent, après une nuit de repos, il se forme un précipité spongieux constitué d'un complexe de phtalhydrazide et d'acide aminé dimère qui est filtré. Si la précipitation n'a pas lieu, la solution est chauffée durant 15 mn à 60° et distillée sous vide pour chasser l'alcool. Le produit restant est dissous dans l'eau, neutralisé par l'acide acétique jusqu'à pH 6,2-6,6, et filtré pour éliminer le phtalhydrazide qui s'est formé. La solution aqueuse neutre est distillée sous vide à 35° et donne l'acide aminé dimère libre sous forme d'un sirop, qui, dissous dans une faible quantité d'alcool contenant quelques gouttes d'eau, est traité avec du charbon actif, et précipité par l'acétone, F 186°. Le rendement varie de 20 à 90 % suivant les conditions de formation du complexe spongieux.

Analyse : $C_8H_{16}N_2O_3$, calculé %, C 51,06; H 8,51; N 14,90; trouvé %, C 51, 29; H 8,26; N 14,23.

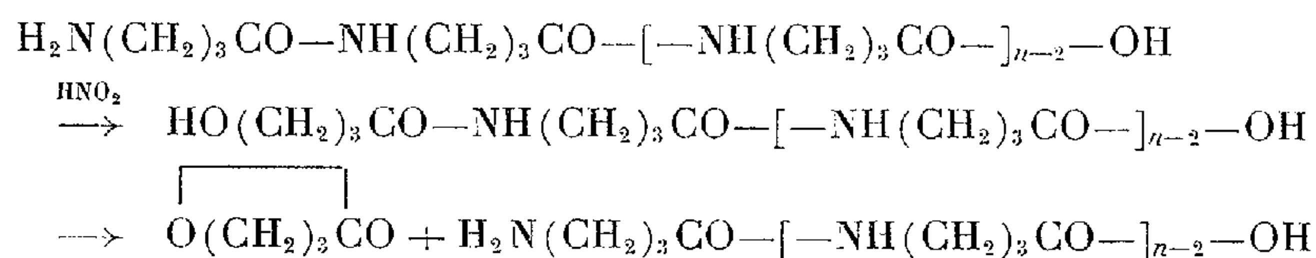
Polycondensation du dimère acide N-(γ-*aminobutyryl*)-γ-*aminobutyrique*. — Le chauffage direct du dimère conduit exclusivement à la formation du cycle de la γ-pyrrolidone, sans trace de polymérisation. Le chauffage du dimère en solution dans le *p*-phénylphénol donne le même résultat. Le chauffage du dimère à 100° dans le pyrophosphite de tétraéthyle (pureté 68 %) ([5]) en solution dans l'acide diéthylphosphinique ([6]) en tube scellé fournit le polybutanamide en poudre blanche, qui, après reprécipitation, fond à 235-237°. Cette température est inférieure d'une quinzaine de degrés au point de fusion du polybutanamide obtenu par polymérisation directe de la lactame ([2]) sans doute par suite de son plus faible degré de polymérisation. Le polybutanamide est soluble dans l'acide formique, le crésol, l'eau chaude, l'acide acétique chaud, l'acide chlorhydrique chaud, l'alcool benzylique chaud, etc.

Analyse : $[C_4H_7NO]_n$, calculé %, C 56,47; H 8,33; N 16,47; cendre 0; trouvé %, C 53,27; H 8,08; N 15,04; cendre 2,0.

La détermination de l'azote aminé par la méthode de Van Slyke s'accompagne d'une cyclisation dépolymérisante, comme dans le cas de l'acide poly-γ-glutamique ([7]). Le pourcentage trouvé d'azote croît avec le temps

de réaction : 3 mn : 0,45 % ($\overline{DP}_n$: 36,6); 5 mn : 0,87 % ($\overline{DP}_n$: 18,7); 7 mn : 1,26 % ($\overline{DP}_n$: 13,1); 11 mn : 1,33 % ($\overline{DP}_n$: 12,4).

Il en est de même pour le dosage de l'azote aminé dans le dimère (valeur calculée 7,45 %) trouvé : 3,25 mn, 6,98 %; 4,5 mn, 8,02 %; 9 mn, 11,08 %.



et ainsi de suite.

On peut en conclure que le degré de polymérisation du polymère initial ne doit pas dépasser 30.

(1) J. Noguchi, T. Hayakawa et M. Nishimura, *J. Chem. Soc. Japan*, Pure Chem. Sect., 77, 1956, p. 463.
(2) W. O. Ney, Jr. W. R. Nummy et C. E. Burnes, *U. S. P.* n° 2 638 463, 1953; W. O. Ney, Jr. et M. Crowther, *U. S. P.* n° 2 739 959, 1956.
(3) G. Ivanovics et V. Bruckner, *Z. Immünitäts*, 90, 1939, p. 304; W. E. Hanby et N. H. Rydon, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 297.
(4) I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2 009.
(5) G. W. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5 309; S. G. Waley, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 521; *voir* aussi I. G. E. Wilding, S. J. Woodcock, J. P. Ilett, B. C. Saunders, G. J. Stacey et H. G. Watson, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2 921.
(6) H. Mc Combie, B. C. Saunders et G. J. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 380.
(7) H. Sachs et E. Brand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3 601.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul automatique des polarisabilités atome-atome dans la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques*. Note (*) MM. **Georges Bessis**, **Shou-Sin Sung** et **Odilon Chalvet**, présentée par de M. Louis de Broglie.

Dans le cadre de la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, il a paru intéressant de pouvoir calculer systématiquement et très rapidement les polarisabilités atomiques mutuelles des hydrocarbures alternants et, en particulier, celles de ceux ayant un nombre relativement élevé de sommets d'atomes de carbone. Dans cette intention, on a écrit un programme de calcul pour machine électronique en programmation automatique « Fortran », en partant de la formule (1) donnant les polarisabilités atomiques mutuelles :

$$\Pi_{rr,ss} = 4\sum_{i,j} \frac{c_{ir}c_{is}c_{jr}c_{js}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}.$$

A l'entrée, les seules données nécessaires sont le tableau des c_{ir} : coeffi-

cients des orbitales atomiques et la suite des ε_i : énergies associées aux orbitales moléculaires. Les résultats de sortie sont les $\Pi_{r,s}$ avec $r \geq s$.

On a utilisé ce programme pour obtenir les $\Pi_{r,s}$ des six hydrocarbures suivants :

1. Stilbène.
2. Naphtacène.
3. Pyrène.
4. 1:2, 5:6-dibenzanthracène.
5. 3:4-benzopyrène.
6. Chrysène.

Les c_{ir}, ε_i nécessaires au calcul sont extraits ([2]) du *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules* et la notation employée ici est conforme à cet Ouvrage, sauf pour le 3:4-benzopyrène qui résulte d'un calcul inédit ([3]).

Le tableau *in extenso* des $\Pi_{r,s}$ pour les six molécules étant trop long, on n'a donné ci-dessous que les autopolarisabilités pour les sommets adjacents à deux autres atomes de carbone. On a fait figurer en regard de chaque autopolarisabilité l'indice de valence libre ([2]), ([5]) correspondant. On peut voir que ces deux grandeurs varient parallèlement, ceci étend au domaine des gros hydrocarbures la validité d'une relation établie précédemment ([4]).

	Numéro de sommet.	$\Pi_{r,s}$ en β^{-1}.	Indice de valence libre.
Stilbène.	α	0,4784	0,481
	2	0,4378	0,450
	3	0,3953	0,394
	4	0,4204	0,418
Naphtacène.	1	0,4576	0,460
	2	0,4138	0,410
	12	0,5559	0,529
Pyrène.	2	0,3948	0,393
	3	0,4657	0,468
	4	0,4446	0,452
1 : 2, 5 : 6-dibenzanthracène.	1	0,4285	0,441
	2	0,4099	0,409
	3	0,4034	0,403
	4	0,4394	0,450
	5	0,4490	0,455
	6	0,4454	0,453
	7	0,4866	0,498

	Numéro de sommet.	$\Pi_{r,s}$ en β^{-1}.	Indice de valence libre.
3 : 4-benzopyrène.	1	0,4549	0,458
	2	0,4303	0,439
	1'	0,4320	0,442
	2'	0,4166	0,413
	3'	0,4034	0,403
	4'	0,4534	0,459
	5	0,5467	0,530
	6	0,4502	0,455
	7	0,4500	0,455
	8	0,4701	0,4699
	9	0,3954	0,3935
	10	0,4739	0,472
Chrysène.	1	0,4412	0,452
	2	0,4031	0,403
	3	0,4090	0,408
	4	0,4313	0,442
	5	0,4306	0,440
	6	0,4508	0,457

Les valeurs des polarisabilités mutuelles ainsi que le programme de calcul sont à la disposition de ceux qui pourraient en avoir besoin.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*, A 192, 1947, p. 16; A 191, 1947, p. 39.

(2) *Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des molécules*, fasc. II, III, Publication du Mathematical Institute d'Oxford et du Centre de Mécanique ondulatoire appliquée du C. N. R. S. à Paris.

(3) O. CHALVET et C. M. MOSER, résultats non publiés et E. SCROCCO et P. CHIORBOLI, *Annali di Chimica*, 40, 1950, p. 1.

(4) R. DAUDEL, O. CHALVET et M. ROUX, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 76.

(5) Pour le calcul des indices de valence libre du 3.4-benzopyrène, on a utilisé les indices de liaison cités dans B. PULLMAN et J. BAUDET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 986, et G. G. HALL, *Trans. Far. Soc.*, 53, 1957, p. 573.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les bromures basiques d'aluminium.* Note (*) de Mmes **LÉONE WALTER-LÉVY** et **HÉLÈNE BREUIL**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence de bromures basiques d'aluminium a tout d'abord été recherchée suivant la méthode qui a permis de préparer les chlorures basiques (1), par réaction de l'hydroxyde sur les solutions de bromure neutre de diverses concentrations, portées à l'ébullition et agitées mécaniquement pendant des durées variant de 50 à 500 h.

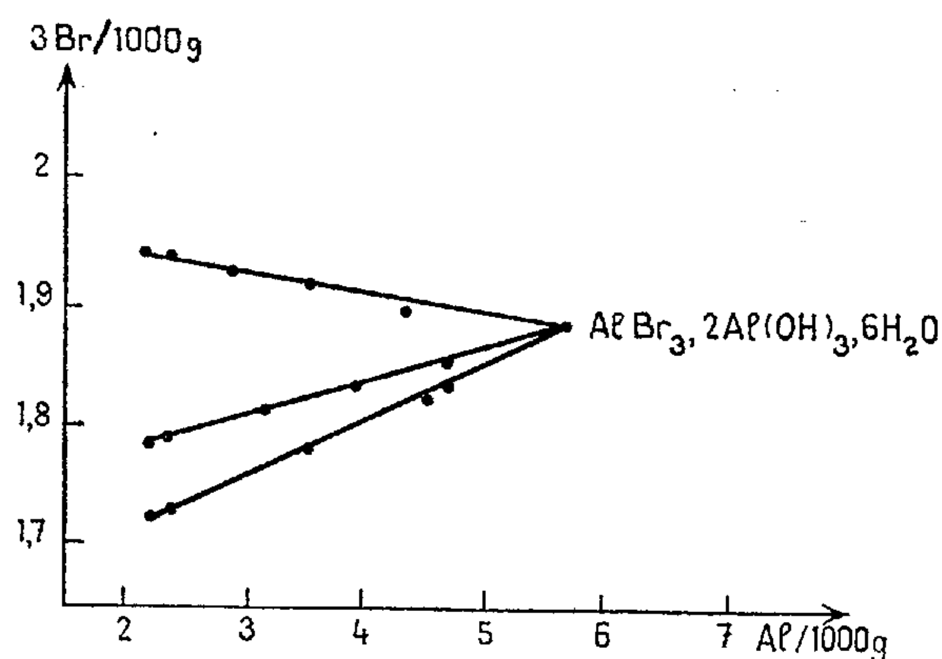


Fig. 1.

Les précipités, séparés de leur liqueur mère par absorption de celle-ci sur papier filtre, ont été immédiatement examinés aux rayons X. La composition chimique des phases liquides et solides a été étudiée par la méthode des restes, après refroidissement du système.

Le sel $AlBr_3$, $2Al(OH)_3$, $6H_2O$, de spectre L, isomorphe du chlorure correspondant, apparaît dans les solutions les plus concentrées, bouillant de 123 à 137°, très hydrolysées (de pH inférieur à 0), titrant respectivement de 1,70 à 1,95 mol de $AlBr_3$ et de 0,25 à 0,11 mol de Al_2O_3 pour 1000 g de solution. Sa zone de formation est plus étendue que celle

du chlorure. Les droites représentées sur la figure 1 ont permis d'établir sa composition.

Dans les solutions diluées, titrant moins de 1,1 mol de $AlBr_3$ et 0,3 mol de Al_2O_3 pour 1000 g de solution et de pH supérieur à 2,2, l'alumine initialement introduite, de spectre H, mélange d'hydrargillite et de bayerite, persiste.

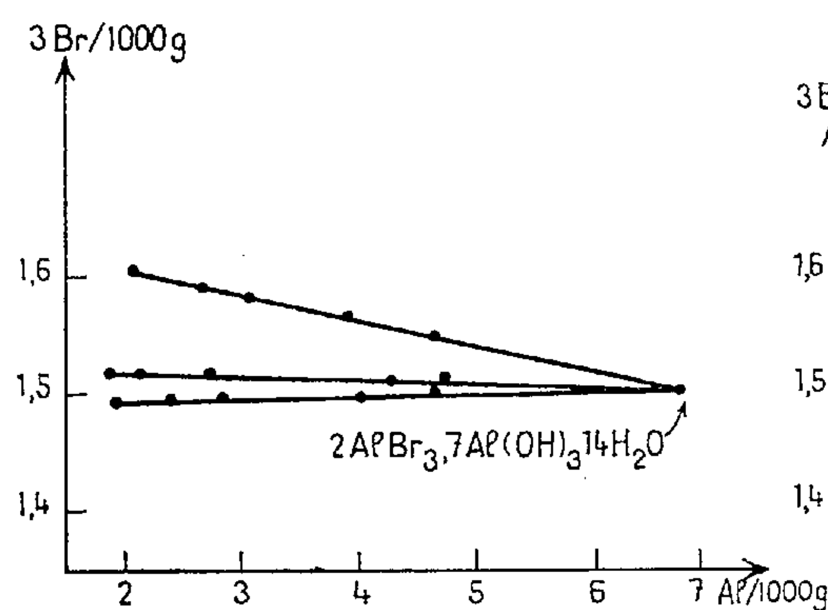


Fig. 2.

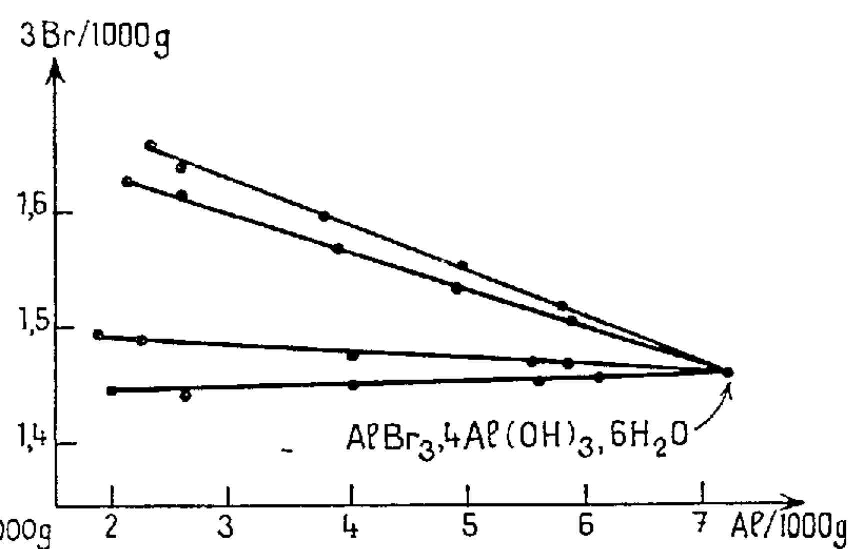


Fig. 3.

Aux concentrations intermédiaires, la réaction engendre deux phases solides de spectres M et N, de stabilité comparable, dont la plus basique se forme si le système initial comporte beaucoup d'alumine.

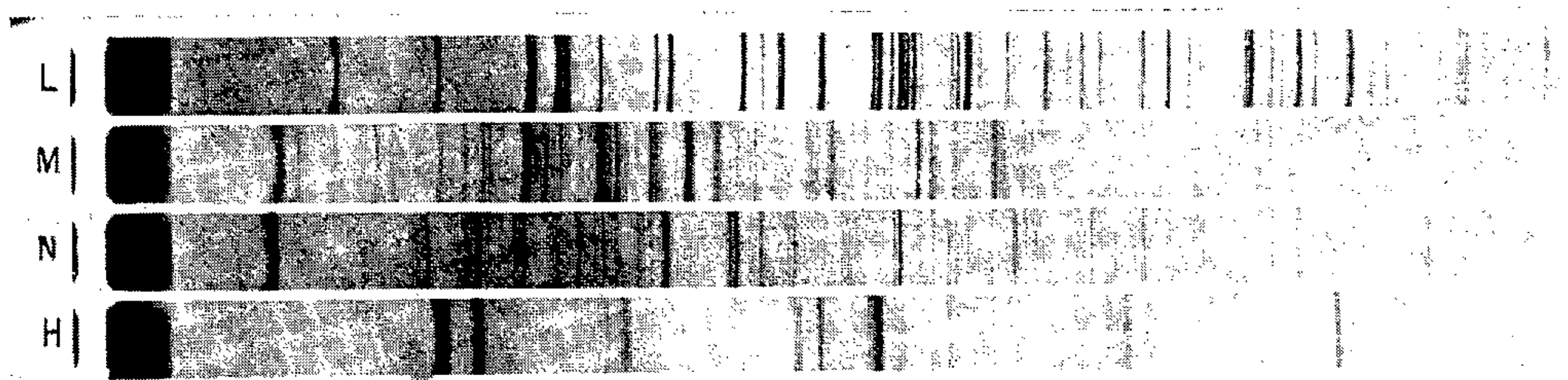


Fig. 4.

Afin de différencier rigoureusement ces deux phases, l'étude des équilibres a été reprise en opérant à *température constante*, en vase clos de 75 à 150°. Pour toute cette échelle de température, dans les *solutions concentrées*, le sel $AlBr_3$, $2Al(OH)_3$, $6H_2O$ se retrouve.

Aux *concentrations moyennes*, à 75°, au bout de deux mois, l'alumine a fait place au sel de spectre M, $2AlBr_3$, $7Al(OH)_3$, $14H_2O$ dans les solutions titrant de 1,61 à 1,49 mol de $AlBr_3$ et 0,21 mol de Al_2O_3, pour 1000 g de solution (*fig.* 2). Elle est en cours de transformation de 1,49 à 1,38 mol de $AlBr_3$, et subsiste au-dessous de 1,38.

A 100 et 125°, en vase clos comme à l'ébullition, les deux sels basiques M et N apparaissent.

Le sel le plus basique, $AlBr_3$, $4\,Al(OH)_3$, $6H_2O$ de spectre N, prend seul naissance à 150° au cours d'essais de durée égale à 50 h, quelle que soit l'addition d'alumine initiale, si les concentrations finales en $AlBr_3$ sont comprises entre 1,65 et 1,44 mol et en Al_2O_3, avec un minimum de 0,18, entre 0,36 et 0,26 mol pour 1000 g de solution (*fig.* 3).

Dans les *solutions moyennement diluées*, à 125 et 150°, un composé basique nouveau, différent de ceux précédemment définis, est décelé par des raies caractéristiques qui n'apparaissent pas si les essais sont conduits à 75 et 100°. Dans les *solutions très diluées*, l'alumine initiale demeure de 75 à 150°.

Les bromures basiques ont des propriétés analogues à celles des chlorures : solubilité à froid dans la soude et l'acide nitrique pour les composés à $2Al(OH)_3$, dans la soude seulement pour les halogénures plus basiques.

Les diagrammes de rayons X sont représentés sur la figure 4; les distances réticulaires et les intensités correspondantes sont les suivantes :

$AlBr_3$, $2\,Al(OH)_3$, $6\,H_2O$ (spectre L) : 6,63 m; 4,81 f; 3,85 F; 3,82 F; 3,63 FF; 3,57 F; 3,34 f; 3,03 f; 2,96 m; 2,65 m; 2,58 ff; 2,55 fff; 2,52 ff; 2,51 m; 2,40 fff; 2,37 f; 2,23 f; 2,21 m; 2,18 ff; 2,16 f; 2,14 f; 2,13 f; 2,11 fff; 2,04 ff; 2,03 ff; 2,01 F; 1,98 ff; 1,97 fff; 1,93 f; 1,91 ff; 1,90 fff; 1,85 f; 1,81 fff; 1,79 f; 1,76 ff; 1,70 f; 1,69 fff; 1,67 fff; 1,66 f; 1,63 ff; 1,62 fff; 1,59 fff; 1,55 m; 1,54 fff; 1,53 f; 1,52 ff; 1,51 fff; 1,50 m; 1,48 f; 1,45 f; 1,42 ff; 1,41 fff; 1,38 fff; 1,36 ff; 1,355 ff; 1,345 f; 1,34 f; 1,32 ff; 1,31 ff; 1,30 fff; 1,29 ff; 1,28 f; 1,26 ff; 1,25 fff; 1,24 fff; 1,23 fff; 1,22 fff; 1,19 ff; 1,14 ff; 1,13 f.

$2\,AlBr_3$, $7\,Al(OH)_3$, $14\,H_2O$ (spectre M) : 8,39 F; 7,75 f; 6,70 f; 6,07 fff; 5,77 f; 5,68 fff; 5,49 ff; 5,32 fff; 5,10 fff; 4,78 f; 4,64 fff; 4,48 f; 4,37 fff; 4,28 f; 4,22 f; 4,12 fff; 4,06 fff; 3,98 fff; 3,87 FF; 3,80 fff; 3,76 fff; 3,72 ff; 3,66 fff; 3,61 ff; 3,57 fff; 3,47 ff; 3,42 fff; 3,35 m; 3,32 fff; 3,28 fff; 3,24 f; 3,19 fff; 3,13 fff; 3,06 f; 3,03 f; 3,00 fff; 2,93 fff; 2,89 fff; 2,87 F; 2,81 fff; 2,79 fff; 2,75 f; 2,70 fff; 2,67 fff; 2,65 fff; 2,62 fff; 2,60 ff; 2,58 fff; 2,53 fff; 2,49 fff; 2,42 ff; 2,41 ff; 2,39 ff; 2,35 f; 2,28 fff; 2,25 fff; 2,26 ff; 2,18 ff; 2,14 fff; 2,12 m; 2,09 f; 2,08 fff; 2,03 ff; 1,99 fff; 1,97 fff; 1,95 f; 1,94 fff; 1,90 ff; 1,86 ff; 1,81 fff; 1,75 ff; 1,71 fff; 1,70 fff; 1,68 fff; 1,67 fff; 1,62 ff; 1,61 ff; 1,60 ff; 1,54 ff; 1,53 ff; 1,51 ff; 1,47 ff; 1,46 ff; 1,43 f; 1,38 ff; 1,35 ff; 1,32 ff; 1,30 ff; 1,25 ff; 1,24 ff; 1,20 ff.

$AlBr_3$, $4\,Al(OH)_3$, $6\,H_2O$ (spectre N) : 9,03 f; 8,69 FF; 6,25 fff; 5,90 fff; 5,14 ff; 4,95 m; 4,49 m; 4,34 F; 4,22 fff; 4,14 ff; 4,10 fff; 3,99 f; 3,90 m; 3,72 ff; 3,65 f; 3,58 f; 3,48 m; 3,39 ff; 3,33 m; 3,24 ff; 3,17 ff; 3,12 f; 3,07 ff; 3,02 fff; 2,98 F; 2,88 ff; 2,84 fff; 2,76 fff; 2,74 fff; 2,71 m; 2,68 F; 2,61 fff; 2,57 m; 2,49 ff; 2,47 f; 2,46 ff; 2,43 fff; 2,38 fff; 2,37 fff; 2,32 ff; 2,30 f; 2,25 ff; 2,23 fff; 2,18 ff; 2,16 m; 2,11 fff; 2,08 f; 2,05 ff; 2,03 ff; 2,00 ff; 1,95 ff; 1,91 m; 1,89 ff; 1,885 fff; 1,87 fff; 1,82 ff; 1,80 ff; 1,78 m; 1,76 fff; 1,73 ff; 1,69 m; 1,67 fff; 1,61 ff; 1,60 ff; 1,57 ff; 1,53 ff; 1,50 f; 1,48 ff; 1,45 ff; 1,42 fff; 1,37 f; 1,36 fff; 1,33 fff; 1,30 fff; 1,28 ff; 1,24 fff; 1,22 fff; 1,19 fff; 1,17 fff; 1,12 fff.

L'alumine réagit donc de la même manière sur les solutions bouillantes de bromure d'aluminium que sur celles de chlorure. Il se forme des sels basiques bien cristallisés si on les examine aux rayons X : $AlBr_3$, $2Al(OH)_3$, $6\,H_2O$ isomorphe du chlorure de formule analogue, $AlBr_3$, $4\,Al(OH)_3$, $6\,H_2O$

stable à 150°, ne différant de $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, $7,5\ H_2O$ que par son degré d'hydratation, et de plus $2AlBr_3$, $7Al(OH)_3$, $14H_2O$, stable à 75°.

(*) Séance du 2 mars 1959.
(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2510; *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 752.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les liaisons dans la cémentite* Fe_3C. Note (*) de M. **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des études récentes [(1) à (7)] ont mis en évidence l'influence des substitutions sur les propriétés physicochimiques de la cémentite, carbure de fer Fe_3C, si bien que, compte tenu de la structure (8) et du moment magnétique (9), il est possible de former une hypothèse quant aux liaisons qu'échangent, dans ce semi-métallique, les atomes constituants.

Dans la structure orthorhombique de la cémentite, les atomes de fer sont disposés en assemblage prismatique droit à base triangulaire (8); le carbone se place dans le plan médian du prisme à égale distance des bases. Chaque atome de carbone possède six voisins Fer à des distances différentes : 2 Fe_I (1,85 et 1,89 Å) et 4 Fe_{II} (2 à 2,06 Å, 2 à 2,15 Å). Un Fe_I a 12 voisins Fer, les plus proches étant à 2,52 Å. Un Fe_{II} a 11 voisins Fer dont un à 2,49 Å. Étant donné et la structure et les distances C-Fe_I et C-Fe_{II} et les distances entre Fer, on peut penser que les liaisons suivantes existent dans Fe_3C (*fig.* 1) :

a. Le carbone échange deux liens de covalence avec un atome de Fe_I et un lien de covalence avec chacun des Fe_{II} voisins.

b. Il y a pour ces liaisons deux positions identiques puisqu'un carbone possède, deux voisins Fe_I à la même distance, et quatre voisins Fe_{II} à la même distance : il y a résonance des liaisons entre les deux positions possibles.

c. Un atome de Fe_{II} échange avec un atome de Fe_{II} le plus voisin (2,49 Å) un lien de covalence; toutefois, le doublet de liaison peut prendre plusieurs positions possibles : il y a résonance entre différentes positions (liaison type métallique).

Cette hypothèse sur les liaisons étant posée, les expressions établies par Pauling (11) permettent de calculer les différentes distances qui séparent les atomes de carbone et les atomes de fer dans la maille de Fe_3C. L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs observées est bon, parfois très bon :

Distance Fe_I-C : calculée, 1,916; observée, 1,91.

Distance Fe_{II}-C : calculée, 2,01; observée, 2,06.

Distance Fe_{II}-Fe_{II} : calculée, 2,48; observée, 2,49.

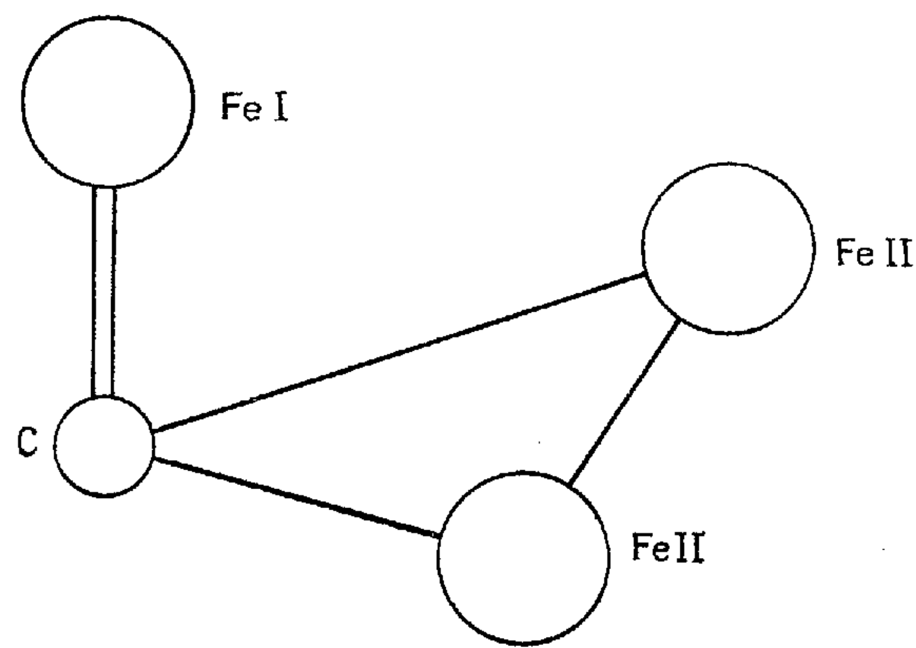
Cette hypothèse relative aux liaisons permet d'interpréter bon nombre

des propriétés de la cémentite et de ses solutions solides :

1° Le moment magnétique mesuré rapporté à un groupe Fe_3C est égal à 5,4 μ_B. D'après les schémas électroniques :

	3d.					4s.	4p.		
Fe_I.......	•	•	•	•	•	•	○	○	○
	•	•			$+_c$	$+_c$	$\overline{\bigcirc}$	○	○
Fe_{II}.......	•	•	•	•	•	•	○	○	○
	•	•			$+_c$	$\bullet_{Fe_{II}}$	○	○	○

chaque atome de fer dispose de deux électrons à spin non compensé. D'où un moment de $3 \times 2 = 6\,\mu_B$ un peu supérieur au moment expérimental.



2° L'instabilité thermique de la cémentite qui s'oppose à la stabilité souvent grande des carbures des métaux de transition pourrait être rapportée à deux origines : d'une part l'existence d'une double liaison entre le carbone et un atome de fer; d'autre part le fait que les distances entre atomes de fer sont presque toujours supérieures au double du rayon atomique du fer.

3° Le fer (R = 1,24 Å) peut être substitué — et souvent largement — par des éléments de rayon voisin. Le nickel et le cobalt diminuent la stabilité de la cémentite : cette diminution est due au fait que leur rayon est plus petit que celui du fer auquel ils se substituent : les forces de liaison s'affaiblissent. Le silicium présente les mêmes particularités ([5]). Le manganèse ([6]), le chrome, le tungstène, le molybdène ([5]) augmentent la stabilité : leur rayon, plus grand que celui du fer, renforce les liaisons entre atomes métalliques.

4° Le carbone peut être substitué par des métalloïdes de rayon voisin. L'azote ([3]), le bore [([4]) et ([7])], métalloïdes tricovalents, se substituent au carbone et stabilisent fortement la cémentite. Ce fait est dû à la disparition de la double liaison qu'échangeaient le carbone et le fer : cette liaison devient simple. Il en résulte un allongement de la maille dans la

direction de l'axe *c* et d'autre part, comme on l'a constaté dans le cas du bore, une augmentation du moment magnétique [11]. Le soufre se substitue aussi et stabilise fortement Fe_3C. Cependant, la substitution est courte car le soufre est seulement dicovalent et il ne peut se permettre de lier 3 atomes de fer [2].

Le schéma proposé pour interpréter les liaisons qu'échangent le fer et le carbone dans la cémentite Fe_3C permet, on le voit, de rendre compte de la plupart des propriétés de ce carbure et de l'effet, sur ces propriétés, des substitutions tant sur le fer que sur le carbone.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) BERNIER, *Thèse*, Lille, 1949; *Ann. Chim.*, (12), 5, 1951, p. 104; BERNIER et MICHEL, *Rev. Met.*, 46, 1949, p. 819.

(2) DRAIN, *Thèse*, Lille, 1952; *Ann. Chim.*, (12), 8, 1953, p. 900; DRAIN et MICHEL, *Rev. Met.*, 49, 1952, p. 144 et 585.

(3) BRIDELLE, *Thèse*, Lille, 1955; *Ann. Chim.*, (12), 10, 1955, p. 824; BRIDELLE et MICHEL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 274; *Rev. Met.*, 50, 1953, p. 410; 52, 1955, p. 397.

(4) FRUCHART, *Thèse*, Lille, 1958; FRUCHART et MICHEL, *C. R. Congrès Réactivité État solide*, Madrid, 1956 (3e tome).

(5) OSDOIT, *Thèse*, Lille, 1959.

(6) Mme LESAGE et MICHEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2624.

(7) NICHOLSON, *J. Metals Trans. A. I. M. E.*, 9, 1957, p. 1.

(8) LIPSON et PETCH, *J. Iron and steel Inst.*, 142, 1940, p. 95.

(9) BERNIER, *Ann. Chim.*, (12), 5, 1951, p. 135.

(10) GUILLAUD, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 614.

(11) PAULING, *Proc. Roy. Soc.*, 196 A, 1949, p. 343; *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 276.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction d'équilibre entre le strontium, le baryum et leurs chlorures fondus.* Note (*) de Mme **HÉLÈNE FESCHOTTE-OSTERTAG**, présentée par M. Louis Hackspill.

La réaction d'équilibre $Sr + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + SrCl_2$ a été étudiée à 1000°C. La valeur expérimentale moyenne de la constante K_p est légèrement inférieure à la valeur calculée. Mais on observe une variation régulière de K_p avec la composition des phases, ce qui permet de conclure à l'existence de chaleurs de mélanges non négligeables.

Poursuivant l'étude des réactions entre les métaux et chlorures alcalino-terreux fondus dont les résultats ont déjà été publiés [1], [2], [3], nous avons examiné l'équilibre : $Sr + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + SrCl_2$ à 1000° C.

Données thermodynamiques. — A l'état fondu, le système forme deux phases, l'une constituée par un alliage Sr-Ba, l'autre par un mélange des sels $SrCl_2 + BaCl_2$. Il est donc bivariant et à une température donnée, la composition d'une des phases dépend de celle de l'autre.

En calculant l'énergie libre de la réaction à partir des énergies de formation des chlorures fondus, on trouve pour l'intervalle de température

de 1233 à 1660° K :

$$\Delta G_T = +6\,190 - 1,15\,T, \qquad \text{d'où} \qquad \log K_p = -\frac{1\,350}{T} + 0,251,$$

ce qui donne à 1273° K :

$$K_p = \frac{(Ba)(SrCl_2)}{(Sr)(BaCl_2)} = 0,155 \qquad \text{et} \qquad \Delta G = +4\,725 \text{ cal.}$$

On pouvait trouver la même valeur de K_p en divisant la constante de l'équilibre $Ca + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + CaCl_2$ par celle de $Ca + SrCl_2 \rightleftharpoons Sr + CaCl_2$ déjà étudiés (2), (3). L'équilibre est légèrement favorable à la formation de Sr et $BaCl_2$.

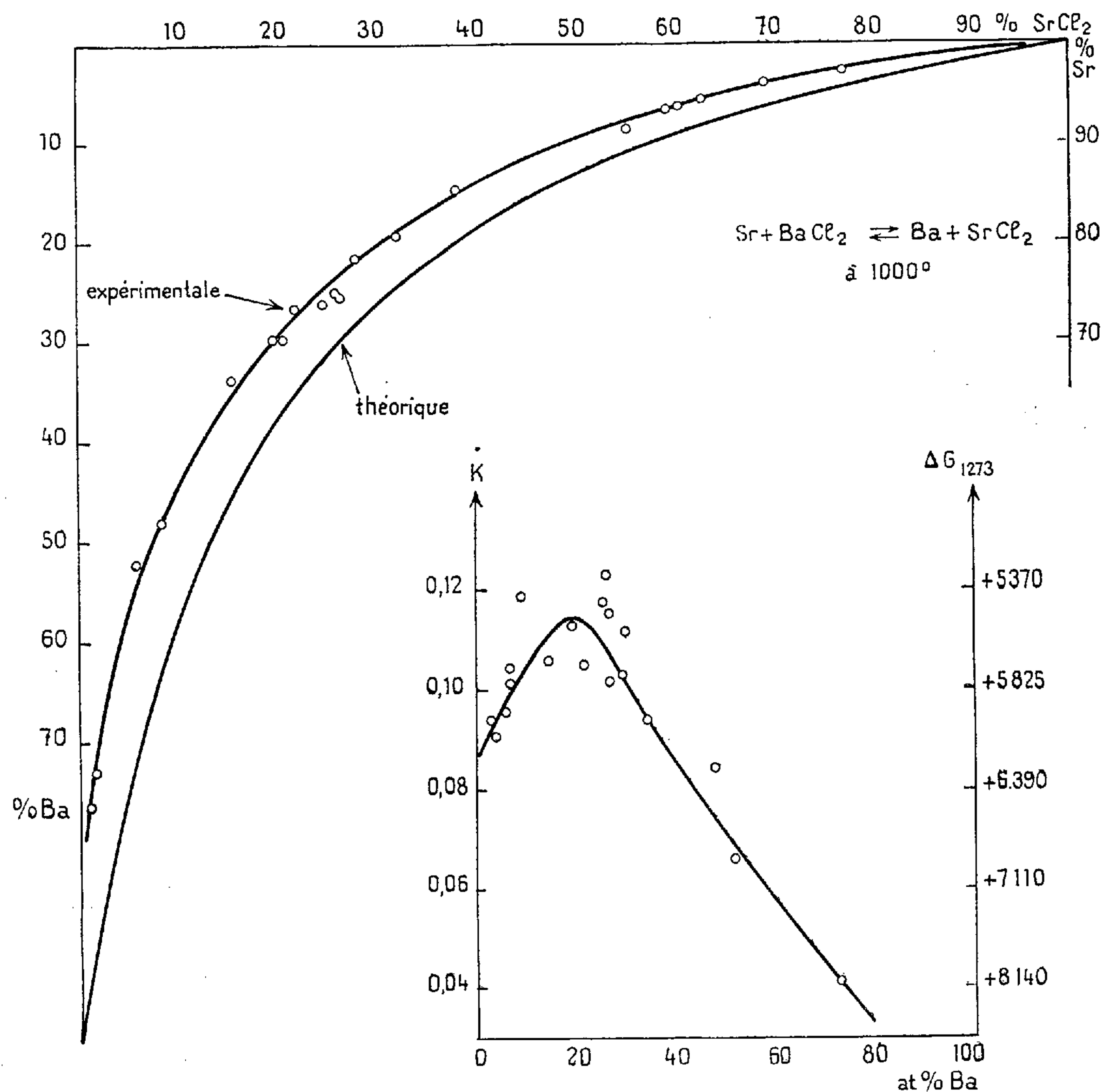
Réalisation pratique. — La réaction a été réalisée selon la technique déjà décrite (1), dans des tubes scellés en acier décarburé et débarrassé de toute trace de phosphore et de soufre. Les sels anhydres et les métaux purs étaient obtenus et traités comme pour les équilibres précédents (2), (3).

Analyse. — Après séparation des phases solidifiées, les métaux sont soigneusement débarrassés des sels attachés. Mais ici encore la phase saline contient de grandes quantités de métaux dispersés qui, à 1000° C, étaient dissous dans les sels fondus. Il est impossible de les séparer des sels solidifiés. Le strontium a été dosé par photométrie de flamme à l'aide de la méthode à étalon interne de lithium. L'interférence avec le baryum est de l'ordre de 1 %. Elle a été éliminée en ajustant toutes les solutions, étalons ou à doser, à une teneur constante de baryum. La précision de ce dosage était alors de l'ordre de 0,5 %.

Le baryum possède un spectre de bandes et interfère de ce fait avec les autres alcalino-terreux. Son dosage par photométrie de flamme est alors impossible. Nous avons de même vainement essayé d'obtenir un dosage correct par la méthode au sulfate, après séparation préalable sous forme de chromate de baryum. Après de nombreux essais, nous avons réussi à le déterminer par double précipitation à l'état de $BaCrO_4$, puis titrage iodométrique de l'ion chromate dans la solution obtenue par redissolution du deuxième précipité. Cette méthode a donné des résultats exacts à 1 % près, après la mise au point délicate du lavage des précipités de $BaCrO_4$.

Résultats. — La figure représente l'isotherme de 1000° C telle qu'elle résulte de nos expériences. La valeur expérimentale moyenne de la constante K est de 0,10, en bon accord avec la valeur théorique de 0,155, affectée d'une incertitude bien plus grande. On peut encore dire que l'équilibre étudié suit la loi d'action de masse. La courbe expérimentale s'écarte de façon systématique de l'isotherme théorique tracée pour $K_p = 0,155$ sans toutefois la couper comme c'était le cas pour les équilibres déjà étudiés (1), (2), (3).

Pour faire apparaître l'évolution de K_p qui correspond à cet écart, nous avons tracé dans la partie inférieure de la figure la courbe donnant K_p et ΔG en fonction de la composition de la phase métallique. On constate une variation notable de ces grandeurs, ce qui démontre l'existence de



faibles chaleurs de mélange et partant, une légère *non-idéalité* des phases fondues. La variation globale de l'énergie libre de la réaction est représentée par la somme des chaleurs de mélange des métaux d'une part, des sels fondus d'autre part et surtout de la chaleur de dissolution des métaux dans les sels.

En traçant les courbes donnant en fonction de la composition de la phase métallique la solubilité du strontium et du baryum dans les sels fondus, on constate que le maximum de K semble correspondre à un minimum de solubilité du strontium dans les sels. Par contre, la solubilité du

baryum dans les sels augmente linéairement avec sa teneur dans l'alliage fondu. Ces faits semblent confirmer que la *non-idéalité* du système est effectivement dûe à la forte chaleur de dissolution des métaux dans les sels fondus.

(*) Séance du 23 février 1959.
(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1085.
(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1324.
(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1052.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions nucléophiles sur l'acrylate de méthyle.* Note (*) de MM. **René Bertocchio** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition des cétones à groupement méthylène actif sur l'acrylate de méthyle conduit par réaction de Michael à des esters δ-cétoniques.

Ayant, dans une étude précédente (1), condensé en milieu alcalin, des cétones saturées avec des α-vinylcétones, nous avons voulu vérifier l'influence d'une fonction ester sur la réactivité d'une double liaison située en α, en utilisant comme réactif non saturé l'acrylate de méthyle (I).

Le remplacement du groupement acyle par le groupement méthoxycarbonyle, paraît diminuer la réactivité de la double liaison en α, du fait d'une interaction électronique plus faible.

Nous avons constaté d'autre part que cette addition ne fait intervenir qu'une molécule d'acrylate de méthyle par molécule de cétone, à la différence de l'action de l'acrylonitrile qui conduit souvent à des cétones dinitriles (II).

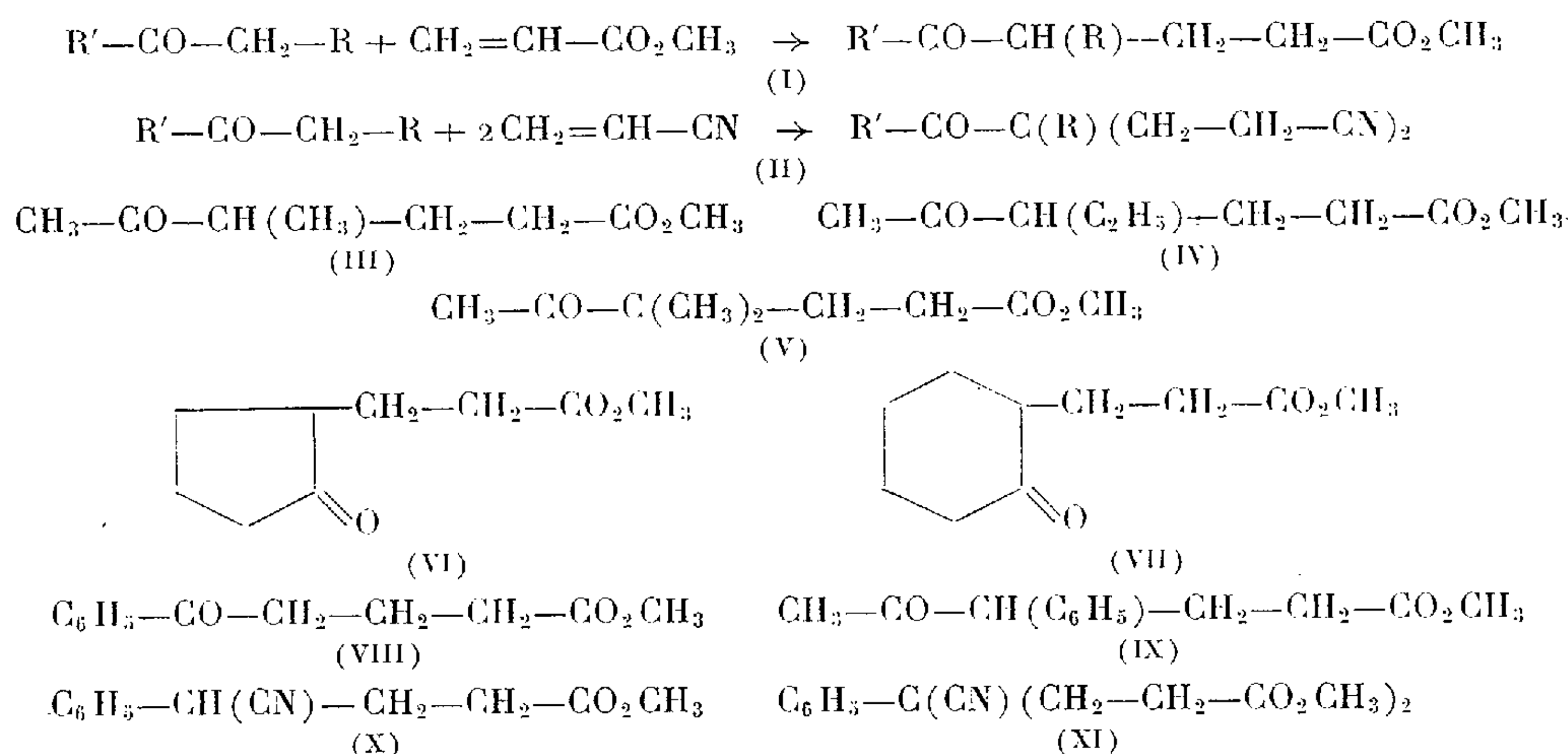
La structure des esters δ-cétoniques a été établie en préparant les acides δ-cétoniques correspondants par saponification.

Mode opératoire. — On fait réagir 1 mole de cétone avec 1/4 de mole d'acrylate de méthyle en présence d'un catalyseur alcalin (amidure de sodium ou potasse méthylique 2N) et d'hydroquinone; la réaction est exothermique, après un chauffage à reflux de 1 h et demie, suivi d'une neutralisation du milieu réactionnel, l'ester δ-cétonique est séparé par distillation.

Les différentes cétones condensées avec l'acrylate de méthyle ont donné les résultats suivants :

Cétones.	Esters δ-cétoniques.	Rdt (%).
Méthyléthylcétone..........	Acétyl-4 pentanoate de méthyle (III)	17,5
Méthylpropylcétone.........	Acétyl-4 hexanoate de méthyle (IV)	7,5
Méthylisopropylcétone.......	Méthyl-4 acétyl-4 pentanoate de méthyle (V)	10
Cyclopentanone.............	(Cyclopentylone-2')-3 propionate de méthyle (VI)	9
Cyclohexanone.............	(Cyclohexylone-2')-3 propionate de méthyle (VII)	13
Acétophénone.............	Benzoyl-4 butyrate de méthyle (VIII)	11
Méthylbenzylcétone.........	Phényl-4 acétyl-4 butyrate de méthyle (IX)	82

Signalons à titre comparatif que le cyanure de benzyle conduit avec un rendement de 54 % au phényl-4 cyano-4 butyrate de méthyle (X), composé déjà préparé par cette voie avec un rendement de 23 % par C. Koelsch ([2]), mais nous avons également observé durant cette réaction la formation de phényl-4 cyano-4 pimélate de méthyle (XI).



Acétyl-4 pentanoate de méthyle $C_8H_{14}O_3$ (III). — $É_{12}$ 103-104°; d_4^{25} 1,002; n_D^{25} 1,4282; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 77° (alcool absolu).

Acétyl-4 pentanoïque $C_7H_{12}O_3$. — Obtenu par saponification de l'ester précédent; $É_{10}$ 151°; d_4^{25} 1,067; n_D^{25} 1,4460; *semicarbazone*, F 136° (alcool absolu), en accord avec R. Levina et coll. ([3]).

Acétyl-4 hexanoate de méthyle $C_9H_{16}O_3$ (IV). — $É_9$ 102-103°; d_4^{25} 0,982; n_D^{25} 1,4322; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 55°,5 (eau-alcool).

Méthyl-4 acétyl-4 pentanoate de méthyle $C_9H_{16}O_3$ (V). — $É_{11}$ 106-107°; d_4^{25} 0,992; n_D^{25} 1,4351; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 94°,5 (alcool).

(*Cyclopentylone*-2')-3 *propionate de méthyle* $C_9H_{14}O_3$ (VI). — $É_{12,5}$ 129°,5; d_4^{25} 1,072; n_D^{25} 1,4565; *semicarbazone*, F 169° (eau-alcool).

(*Cyclohexylone*-2')-3 *propionate de méthyle* $C_{10}H_{16}O_3$ (VII). — $É_{10,5}$ 137°; d_4^{25} 1,059; n_D^{25} 1,4635; *semicarbazone*, F 123° (eau-alcool).

Benzoyl-4 butyrate de méthyle $C_{12}H_{14}O_3$ (VIII). — $É_{13}$ 177-180°; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 148° (alcool méthylique-chloroforme), en accord avec F. Allen et W. Cressman ([4]).

Acide benzoyl-4 butyrique $C_{11}H_{12}O_3$. — Préparé par saponification de l'ester δ-cétonique précédent; F 125-126° (eau), en accord avec V. Auger ([5]).

Phényl-4 acétyl-4 butyrate de méthyle $C_{13}H_{16}O_3$ (IX). — $É_{2,5}$ 122°; d_4^{25} 1,075; n_D^{25} 1,5038; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone*, F 99°,5 (alcool méthylique).

Phényl-4 cyano-4 pimélate de méthyle $C_{16}H_{19}O_4N_2$ (XI). — $É_2$ 185°; F 38-41° (éther de pétrole-benzène).

Acide phényl-4 cyano-4 pimélique $C_{14}H_{15}O_4N_2$. — Obtenu par saponification du diester (XI), F 174°,5 (eau), E. Horning et coll. (6) indiquent 171-172°,5.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) J. Dreux, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1443.

(2) C. Koelsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 437.

(3) R. Levina et coll., *Zhur Obshchei Khim.*, 24, 1954, p. 1439; *Chem. Abst.*, 49, 1955, p. 10 277.

(4) F. Allen et W. Cressman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2953.

(5) V. Auger, *Ann. Chim.*, 22, 1891, p. 289.

(6) E. Horning et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 773.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie,*
93, *rue Pasteur, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse des benzal-3 coumaranones.* Note (*) de M. **Darius Molho**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-méthoxychalcones hydroxylées en ortho du —CO— (IV), en présence de bentonite acide, se transforment en 10 à 15 mn, à 210°, en benzal-3 coumaranones (I). Dans les mêmes conditions, si les hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones (III) donnent également les benzal-3 coumaranones, par contre les méthoxy-2 benzyl-2 coumaranones (V) aboutissent aux benzal-2 coumaranones (VI).

Les benzal-3 coumaranones (I), intéressants pigments jaunes, sont étroitement apparentées aux flavanonols (II) naturels, dont on peut chimiquement les faire dériver.

Deux groupes de méthodes permettent à l'heure actuelle d'accéder à une telle structure, et nous les différencierons en méthodes de condensation et en méthodes de transposition moléculaire.

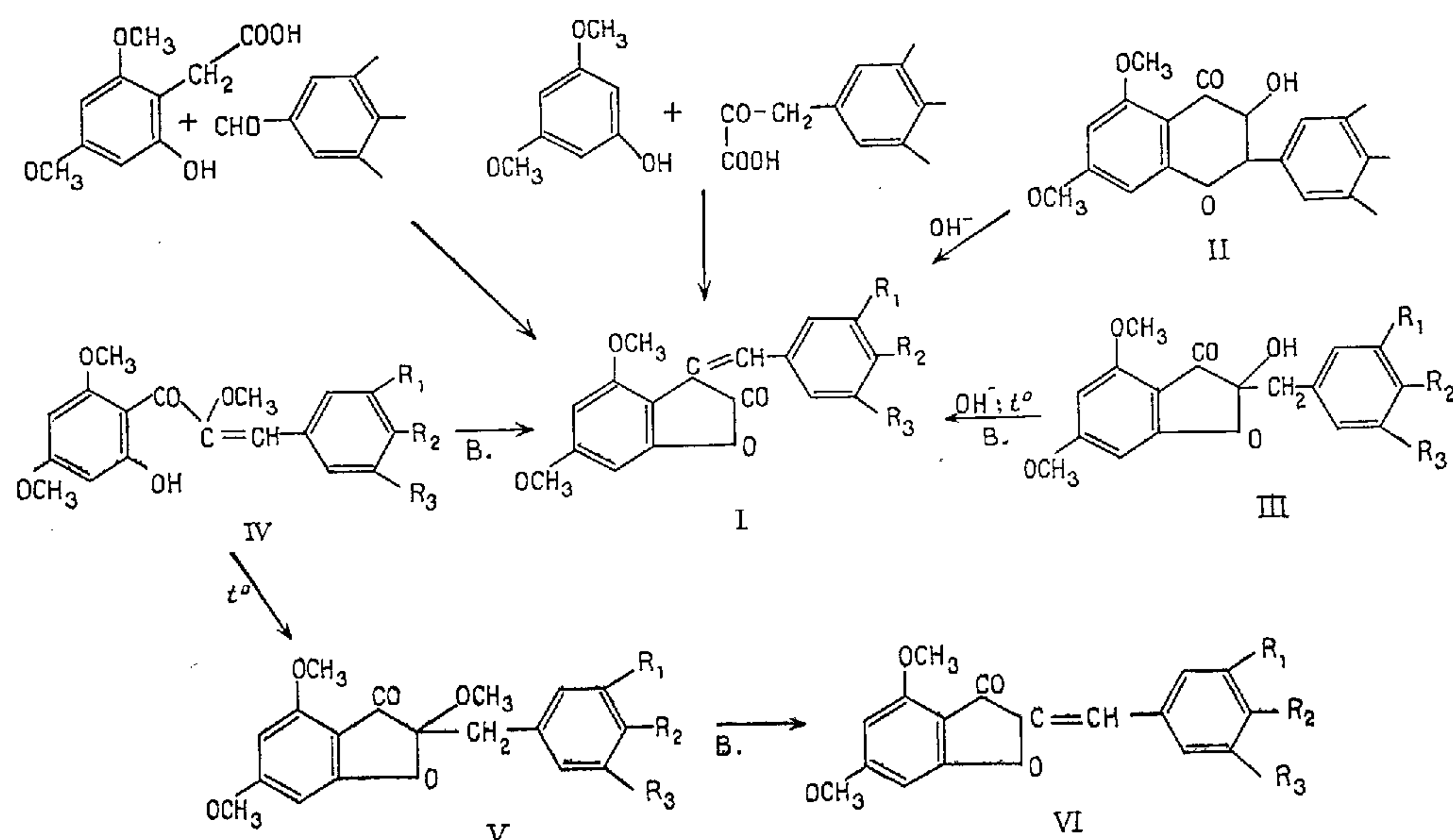
Par méthodes de condensation, nous entendons les préparations, au nombre de deux, qui font appel, pour la première, aux acides *o*-hydroxyarylacétiques, condensés avec les aldéhydes aromatiques (1) et pour la deuxième, aux phénols ou éthers phénoliques réagissant avec les acides arylpyruviques (2).

Quant aux méthodes de transpositions moléculaires, elles s'adressent aux flavanonols (II) ou aux hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones (III) qui aboutissent par transposition benzilique alcaline ou par transposition cétolique thermique, pour (III) seulement, aux mêmes benzal-3 coumaranones (I) (2), (3).

Nous décrivons dans la présente Note, une nouvelle méthode générale intermédiaire entre les deux groupes précédents : en effet, nous faisons cette fois, appel à des structures sans hétérocycle préformé, les hydroxy-2′ α-méthoxychalcones (IV) qui, en présence de bentonite acide, se trans-

posent par voie thermique en benzal-3 coumaranones (I) et ceci avec d'excellents rendements.

Les α-méthoxyhydroxy-2' diméthoxy-4'.6' chalcones (IV) nécessaires, se préparent aisément par condensation des ω-méthoxy-orthohydroxy-acétophénones, avec les aldéhydes aromatiques ([4]), ([5]). Ces chalcones servent d'ailleurs de matière première pour de nombreuses synthèses.



C'est ainsi que, par voie thermique, sans catalyseur ([6]) ou en milieu alcalin dilué ([7]) elles donnent naissance aux méthoxy-2 benzyl-2 coumaranones (V) alors qu'en milieu oxydant elles permettent d'obtenir des flavonols ([8]). De plus, si on les traite par de l'acide chlorhydrique alcoolique, il y a déméthylation en α du groupement cétonique et cyclisation en hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones (III) ([5]), ([9]). Les bentonites que nous avons utilisées, et qui permettent la préparation des benzal-3 coumaranones, en partant des hydroxy-2' α-méthoxychalcones, ont un caractère nettement acide. Cette acidité peut se vérifier à l'aide des indicateurs colorés. Les bentonites peuvent donc jouer le rôle de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire déméthyler au préalable le méthoxyle en α du —CO— de la chalcone. A ce stade comme on opère en milieu anhydre et à 210°, elles jouent le rôle d'acides de Lewis et donnent lieu à une transposition pour aboutir, après déshydratation, aux benzal-3 coumaranones.

En effet, si l'on soumet les hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones (III) au même traitement thermique en présence de bentonite, on obtient encore les benzal-3 coumaranones (I) mais, par contre, les méthoxy-2 benzyl-2 coumaranones (V) se transforment, dans les mêmes conditions en benzal-2 coumaranones (VI) sans qu'il y ait cette fois transposition.

Par conséquent, on peut admettre qu'il y a, en présence de bentonite à chaud, une déméthylation préalable à toute cyclisation et que le réarrangement s'opère sur le dérivé dicétonique ainsi libéré.

	(IV) $\xrightarrow{B.\ 210^\circ}$ (I) $\xleftarrow{B.\ 210^\circ}$ (III). F(°C).			(V) $\xrightarrow{B.\ 210^\circ}$ (VI). F(°C).	
$R_1, R_2, R_3 = H$	112 (4)	176 (2)	172 (4)	108 (6)	153 (3)-(9)
$R_1, R_2, R_3 = OCH_3$	144 (5)	160 (2)	169 (5)	118 (6)	212 (11)
$R_1 = H$; $R_2, R_3 = OCH_3$	117 (5)	173 (2)	176 (5)	117 (6)	173 (3)
$R_1, R_3 = H$; $R_2 = OCH_3$	121 (5)	167 (2)	159 (5)	118 (6)	166 (10)

Le tableau précédent donne les points de fusion des dérivés (I), (III), (IV), (V) et (VI), en fonction de leurs substituants R_1, R_2, R_3.

Les benzal-3 coumaranones (I) de même que les benzal-2 coumaranones (VI) ainsi préparées par traitement thermique en présence de bentonite (B.), ont été comparées à des échantillons authentiques des mêmes dérivés obtenus selon les données déjà connues ([2]), ([3]), ([9]), ([10]), ([11]). De plus, les isomères benzal-3 et benzal-2 coumaranones donnent toujours un point de fusion mélangé abaissé.

Partie expérimentale. — Dans tous les exemples, 100 mg des substances (IV), (III) ou (V), sont intimement mélangés au mortier avec 600 à 700 mg de bentonite acide (desséchée à l'étuve à 300° et conservée en flacon bouché). Le tout est porté au bain métallique, dans un tube à hémolyse à 200-210° pendant 10 à 15 mn. Au refroidissement, la poudre jaune obtenue est extraite à plusieurs reprises par du benzène ou de l'acétone bouillant. On filtre et l'on évapore les solvants. Le résidu est alors recristallisé dans de l'alcool, pour aboutir aux dérivés (I) ou (VI) avec des rendements de l'ordre de 60 à 80 %.

(*) Séance du 2 mars 1959.

([1]) J. GRIPENBERG et B. JUSELIUS, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 734.
([2]) D. MOLHO et J. COILLARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 78.
([3]) D. MOLHO et M. CHADENSON, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 780.
([4]) Y. KIMURA, *J. Pharm. Soc.*, 58, 1938, p. 415; *C. A.*, 32, 6649, 1938.
([5]) Y. KIMURA et HOSHI, *Proc. Imp. Ac. Tokyo*, 12, 1936, p. 285; *C. A.*, 31, 1937, p. 1807.
([6]) D. MOLHO, M. CHADENSON et J. CHOPIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, mars 1959.
([7]) C. ENEBÄCK et J. GRIPENBERG, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 866.
([8]) NARASIMHACHARI, NARAYANASWANI et SESHADRI, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 37 A, 1953, p. 104; *C. A.*, 7606, 1954.
([9]) J. GRIPENBERG, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1328.
([10]) T. TOMINAGA, *J. Pharm. Soc. Jap.*, 73, 1953, p. 1172; *C. A.*, 12 741, 1954.
([11]) DEAN et NIERENSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1676.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire naturelle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques. Les bis (hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènes cis et trans. Extension de cycle en milieu acide.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Pierre Tardieu**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On décrit les bis(hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènes cis et trans. L'élimination avec extension de cycle qui accompagne la solvolyse de leurs méthanesulfonates est pratiquement limitée à l'une des deux fonctions; toutefois, un faible pourcentage de double extension a été mis en évidence.

Nous avons précédemment montré que la déshydratation des dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols primaire [1] et secondaires [2] par des réactifs à caractère acide tels que $ZnCl_2$, $KHSO_4$, etc. s'accompagne d'une extension de cycle aboutissant au dibenzo-2.3-6.7 subérène-4 ou à ses dérivés. On pouvait se demander si, dans les mêmes conditions, les dialcools primaires cis IV *c* et trans V *c* donneraient lieu à une simple ou à une double transposition.

Ces alcools IV *c* et V *c*, non encore décrits, ont été préparés par réduction à température ordinaire des diesters méthyliques II *b* et III *b* au moyen de $LiAlH_4$, une telle réduction devant conserver les configurations respectives [3]. Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre des effets d'encombrement stérique [4], la réduction du diester trans III *b* s'effectue aussi facilement que celle du diester cis II *b*; il faut même opérer très rapidement sinon le rendement en dialcool trans V *c* diminue jusqu'à s'annuler au profit d'une fraction non cristallisée et fluorescente qui n'a pas été étudiée. Il n'est pas avantageux d'opérer cette réduction sur les diacides libres II *a* et III *a* car, à température ordinaire, elle est incomplète et fournit déjà des produits très résineux; enfin, le dialcool cis IV *c*, a été également obtenu en réduisant, toujours par $LiAlH_4$, l'anhydride interne I.

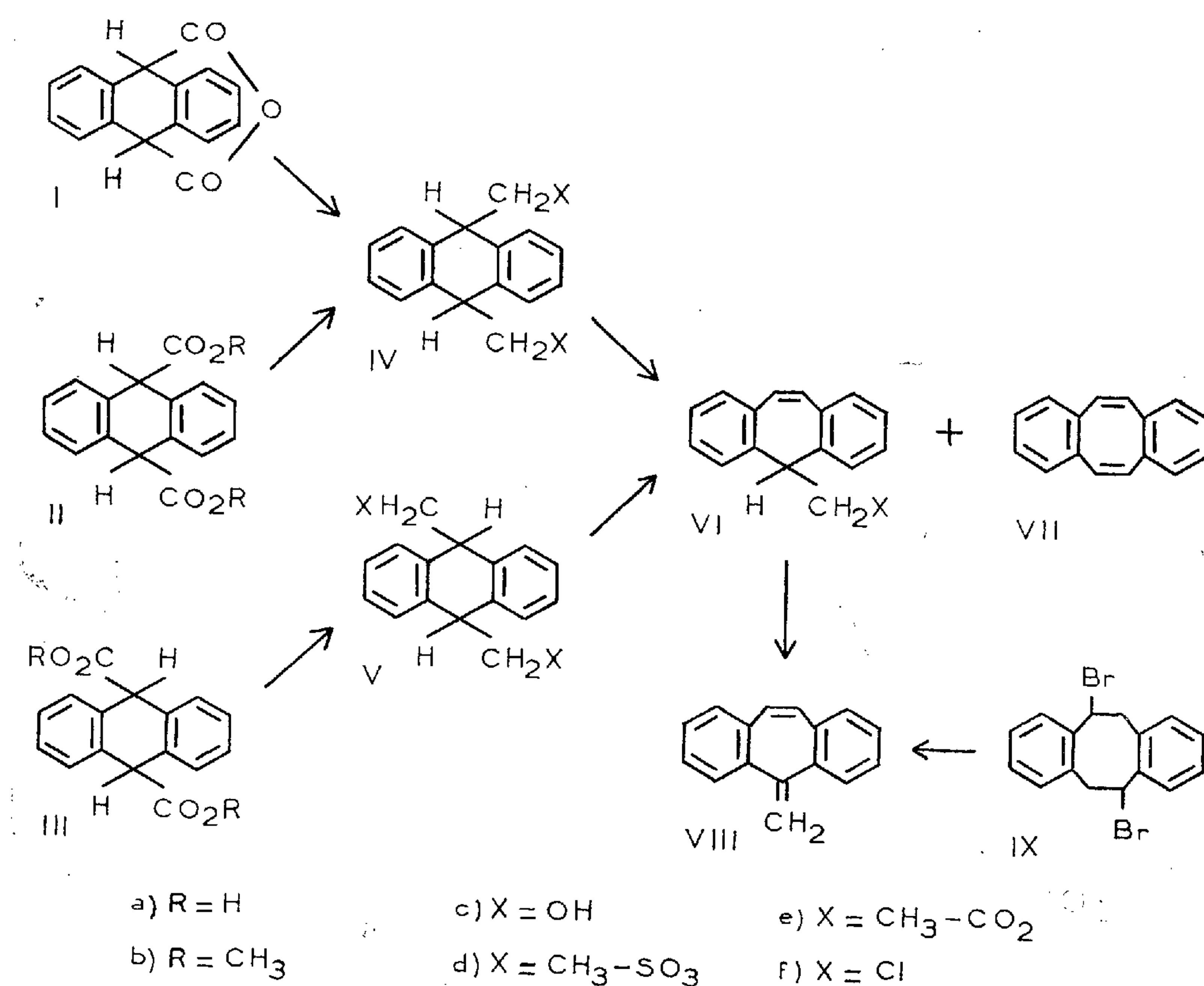
— bis (hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène cis, IV *c*, $C_{16}H_{16}O_2$, F_{inst} 165°; diester méthanesulfonique, IV *d*, $C_{18}H_{20}O_6S_2$, F_{inst} 132°; diacétate, IV *e*, $C_{20}H_{20}O_4$, F_{tube} 76°;

— bis (hydroxyméthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracènetrans, V *c*, $C_{16}H_{16}O_2$, F_{inst} 106-107°; diester méthanesulfonique, V *d*, $C_{18}H_{20}O_6S_2$, F_{inst} 165°.

Le chauffage des dialcools, cis IV *c* ou trans V *c*, avec $ZnCl_2$ à une température suffisante pour qu'il y ait réaction (150-165°) conduit à des mélanges résineux complexes; c'est ainsi qu'à partir de IV *c* nous n'avons isolé, par chromatographie et avec difficulté du fait des faibles quantités sur lesquelles nous avons opéré, qu'un seul composé cristallisé (Rdt 15 %), l'hydroxyméthyl-1 dibenzo-2.3-6.7 subérène-4, VI *c*, $C_{16}H_{14}O$, F_{tube} 86-87°.

Par suite, nous n'avons pas poursuivi l'étude de la déshydratation des dialcools eux-mêmes mais nous avons entrepris celle de la solvolyse dans

l'acide acétique ordinaire de leurs esters méthanesulfoniques, IV *d* et V *d*, les deux types de réaction nous ayant précédemment conduits, dans le cas du monoalcool ([1]), aux mêmes résultats. Par reflux prolongé dans l'acide acétique, le diester méthanesulfonique IV *d* donne un mélange duquel on peut séparer par chromatographie 60 % d'alcool à cycle central heptagonal VI *c*, 28 % d'un composé non cristallisé qui est vraisemblablement l'acétate VI *e* de cet alcool car il le redonne par hydrolyse alcaline, et 4 % de dibenzo-1.2-5.6 cyclooctatétrène-1.3.5.7, VII, $C_{16}H_{12}$, F_{inst} 107-108° [F 106,8-108,1 ([5]); 106,2-106°,9 ([6a])], identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange avec un échantillon authentique ([7]).



La double élimination avec double transposition du type Wagner-Meerwein aboutissant à VII est donc possible, mais elle est beaucoup moins favorisée que la monoréaction; la deuxième fonction ester sulfonique réagit alors essentiellement par solvolyse et il faut remarquer que nous n'avons pas pu mettre en évidence de méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 subérène-4, VIII, correspondant à une élimination sans transposition de cette deuxième fonction.

L'orientation de la réaction reste la même lorsqu'on traite IV *d* au reflux de l'acide acétique contenant 10 % de HCl concentré, c'est-à-dire

qu'on observe principalement une monotransposition; cependant, à côté de l'alcool VI *c* (36 %), on isole alors le chlorure correspondant, le chlorométhyl-1 dibenzo-2.3-6.7 subérène-4, VI *f*, $C_{16}H_{13}Cl$, F_{tube} 70-70°,5. Ce dernier devient le produit principal (92 %) si l'on opère en tube scellé à 130°. Il est probable que VI *f* résulte essentiellement d'une substitution directe du groupe méthanesulfonique par le chlore; nous en avons eu la confirmation en traitant l'alcool VI *c* dans les conditions précédentes : on n'obtient alors que 11 % de dérivé chloré VI *f*, le reste étant constitué d'alcool de départ inaltéré (44 %) et de son acétate, VI *e*, non cristallisé (45 %).

La transformation du diester méthanesulfonique trans V *d* dans l'acide acétique est plus rapide que celle de son isomère cis IV *d*, mais elle conduit à des résultats semblables : on recueille des mélanges dans lesquels les composés résultant d'une monotransposition, VI, prédominent très largement par rapport à celui qui provient d'une double transposition, VII.

La structure de ces produits monotransposés, VI *c* et VI *f*, a été confirmée par leurs spectres d'absorption ultraviolette qui, à un très faible effet bathochrome près, sont sensiblement identiques à celui du dibenzo-2.3-6.7 subérène-4 lui-même; de plus, on passe facilement (Rdt 80 %) de l'alcool VI*c* à son chlorure VI *f* par action du chlorure de thionyle dans la pyridine.

Une réaction d'élimination normale sans transposition se produit lorsqu'on traite le chlorure VI *f* par les alcalis alcooliques mais elle exige des conditions assez rudes; ainsi, la potasse éthylique à 135° en tube scellé transforme quantitativement VI *f* en méthylène-1 dibenzo-2.3-6.7 subérène-4, VIII, $C_{16}H_{12}$, F_{inst} 119° [F 119,8-120°,4 ([6b]); 119° ([8])], identifié par l'épreuve du point de fusion en mélange avec un échantillon préparé selon ([6b]). Nos résultats semblent s'accorder tout à fait avec l'observation de Cope ([6b]) selon laquelle la débromhydratation du dibromo-3.7 dibenzo-1.2-5.6 cyclooctadiène-1.5, IX, par l'α-picoline, s'accompagne, d'une manière inattendue, d'une régression de cycle aboutissant à VIII.

(*) Séance du 2 mars 1959.

([1]) J. Rigaudy et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1347.
([2]) J. Rigaudy et P. Tardieu, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2939.
([3]) D. S. Noyce et D. B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5743.
([4]) A. H. Beckett et B. A. Mulley, *J. Chem. Soc. London*, 1955, p. 4159.
([5]) L. F. Fieser et M. M. Péchet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2577.
([6]) A. C. Cope et S. W. Fenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, *a*. p. 1668, *b*. p. 1673.
([7]) Échantillon fourni par le Professeur Cope.
([8]) W. Treibs et H. J. Klinkhammer, *Ber.*, 84, 1951, p. 671.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles*, 10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'identification du para-aminostyrène.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Roger Lumbroso**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs exposent une amélioration de la préparation du para-aminostyrène et de sa purification. Les constantes d'identification de ce corps sont données, ainsi que son spectre infrarouge.

Le para-aminostyrène a été préparé en 1929 par Sabetay et Mintsou [1]. Ces auteurs distillaient un mélange intime d'alcool para-aminophényléthylique primaire et de potasse sous un vide de 15 mm. Ils distillaient ensuite à 98° C, sous vide poussé le produit de la réaction. Ils ont constaté, ainsi que Kelecsenyi [2] qui a employé la même méthode, que le produit se polymérisait à cette température amenant des difficultés de préparation et de purification obligeant à un travail très rapide.

Nous avons opéré, suivant le même schéma réactionnel, mais en introduisant goutte à goutte l'alcool para aminophényléthylique en solution dans le dioxane, dans la potasse fondue sous un vide de 15 mm. De cette façon, un minimum d'alcool est en contact avec la potasse à la température de réaction.

Le produit recueilli, constitué de para-aminostyrène souillé de traces d'eau et d'alcool n'ayant pas réagi est mis en solution dans le benzène. Dans les conditions opératoires le dioxane est entraîné immédiatement par la trompe à eau.

Nous avons remplacé la distillation sous vide poussé par une méthode plus douce ayant précédemment donné satisfaction lors de la préparation du para-styrène sulfonate de méthyle [3], une chromatographie sur alumine. Le para-aminostyrène passe en tête de l'élution par le benzène. La distillation sous vide de ce solvant à une température ne dépassant pas 25° C laisse un liquide jaune qui cristallise à la glacière. Le point de fusion de ce produit est de 25° C (peu net).

La mesure de la masse moléculaire de ce produit par cryoscopie dans le benzène donne le résultat suivant : Masse moléculaire, calculé, 119; trouvé, 112,5.

La comparaison des spectres infrarouges entre 2 et 15 μ des composés suivants : toluène, styrène, paratoluidine, para-aminostyrène a permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques du groupe méthine (—CH=) à 7,8 et 10,12 μ, celles du groupe méthylène ($=CH_2$) à 6,9, 7,08 et 11,12 μ, celle du groupe vinylidène (—CH=CH—) à 6,15 μ, celles du groupement aminé ($—NH_2$) entre 2,93 et 3,15 μ et à 13,3 μ. Nous avons également trouvé les bandes groupées caractéristiques de la monosubstitution sur

un noyau aromatique entre 5,11 et 5,91 μ, déformées dans le cas de la disubstitution.

Le produit étant assez facilement polymérisable, nous en avons, pour le conserver plus aisément, préparé le chlorhydrate. C'est un solide cristallisé, légèrement jaunâtre, dont il est impossible de prendre le point de fusion. Nous avons déterminé sur ce corps les constantes suivantes :

Teneur en azote : calculé 9,18; trouvé 9 (Kjeldahl).

Indice d'iode : calculé %, 163; trouvé %, 168 (Wijs).

Indice de neutralisation, en méquiv/g : calculé 6,43; trouvé, 6,45 (dosage par une solution de soude).

Le rendement total de l'opération dont le stade initial est l'alcool para-aminophényléthylique primaire et le stade final le chlorhydrate de para-aminostyrène est de 50 %.

Cet ensemble de résultats prouve que cette préparation donne du para-aminostyrène à un état de pureté suffisant pour toutes opérations ultérieures de polymérisation ou de copolymérisation.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) SABETAY et MINTSOU, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1929, p. 842.

(2) KELECSENYI, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, décembre 1956.

(3) J. PETIT et R. LUMBROSO, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 967.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MINÉRALOGIE. — *Relation entre les solutions solides* $CO_3Ca_xMg_{1-x}$ *et la dolomite obtenues par synthèse*. Note de M. **GUY BARON**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente concernant la synthèse de la dolomite (1) par précipitation directe à partir de solutions équimoléculaires de Cl_2Mg, Cl_2Ca et CO_3Na_2, nous avons signalé la présence de calcites magnésiennes — solutions solides — à côté d'une *dolomite vraie*, c'est-à-dire présentant à la diffraction X des raies de surstructure. On sait que ces raies traduisent l'état d'ordre des ions Mg^{++} relativement aux ions Ca^{++} dans le réseau cristallin du composé défini CO_3Ca. CO_3Mg.

Le présent travail se propose de préciser la relation existant entre la calcite magnésienne et la dolomite.

Trois expériences parallèles de synthèse de dolomite sont effectuées dans les conditions précédemment décrites (1), mais les matériaux carbonatés sont contrôlés au bout de temps variables : 5 mn après la précipitation, 6 h, 45 h. La figure 1 représente les profils des raies de diffraction X

des plans (112) des trois carbonates (indices avec la maille élémentaire rhomboédrique). Nous en proposons l'interprétation suivante :

— 5 mn après la précipitation (exp. *a*) le carbonate mixte de calcium et magnésium, mal organisé, constitue un mélange hétérogène de cristaux mixtes de paramètres cristallographiques variables. La valeur de l'équidistance *d* (112) est étalée entre 3,00 et 2,83 Å sans qu'il soit possible de préciser ces limites;

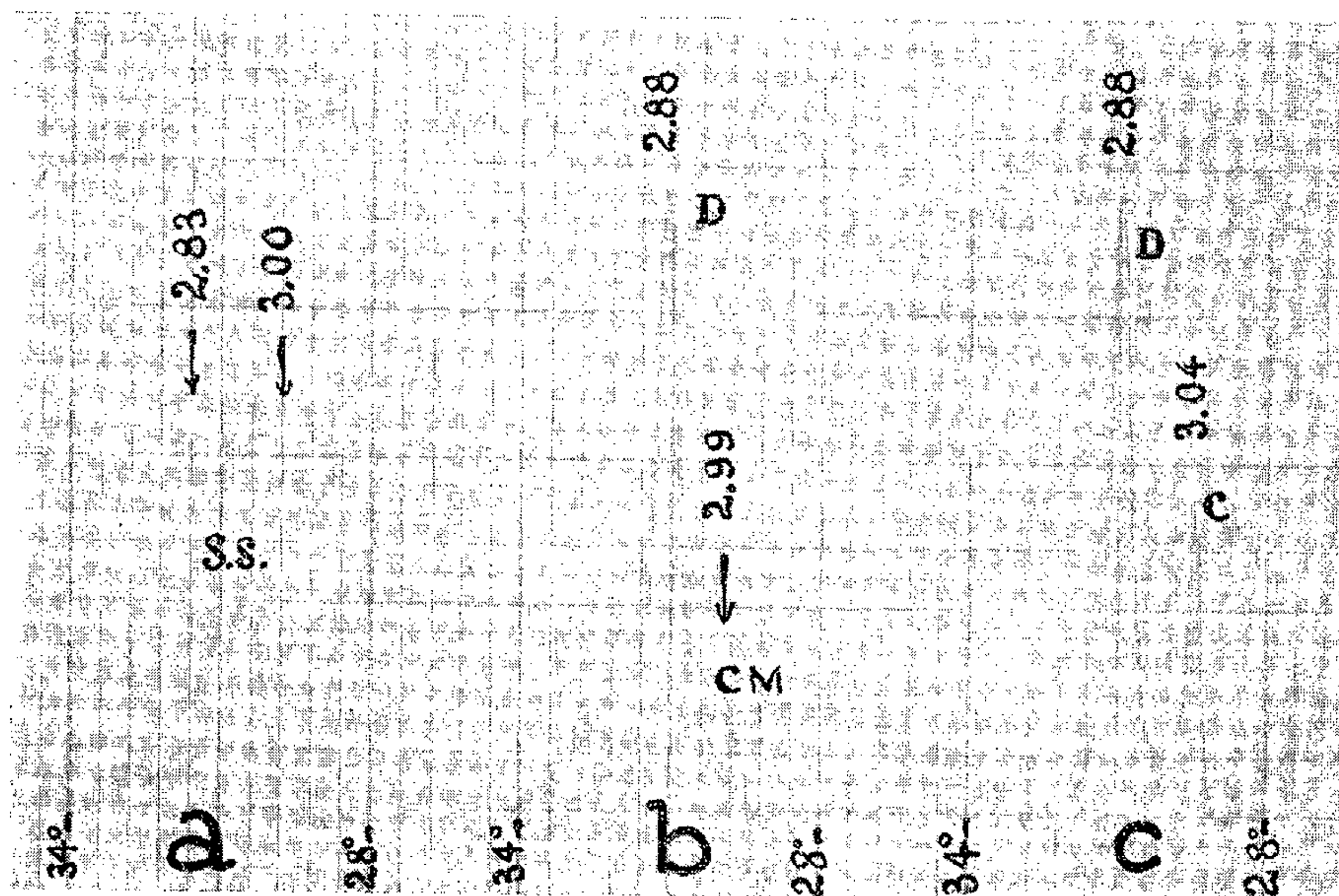


Fig. 1. — Profil des raies de diffraction X des plans (112) du carbonate de Ca et Mg ($\lambda = 1,540$ Å).
a. Carbonate mixte de Ca et Mg 5 mn après la précipitation (S. S., solution solide);
b. 6 h après la précipitation, la dolomite apparaît. Le plan (112) de la calcite magnésienne s'est déplacé;
c. 45 h après la précipitation, la calcite magnésienne régresse et la calcite apparaît.

— 6 h après la précipitation (exp. *b*) le carbonate mixte a évolué dans le sens de l'organisation et le plan (112) de la dolomite apparaît à sa position exacte $d = 2,88$ Å. La valeur moyenne de l'équidistance *d* (112) de la solution solide (2,99 Å) s'est déplacée vers la valeur théorique de *d* (112) de la calcite. La solution solide s'est donc appauvrie en magnésium, et ce dernier est apparu sous forme de dolomite;

— après 45 h (exp. *c*) le carbonate mixte a pratiquement disparu, il s'est scindé en deux phases cristallines : dolomite + calcite dont les plans (112) sont bien marqués à leur valeur théorique respective 2,88 et 3,04 Å.

Du point de vue optique, les cristaux sont gros et bien formés dans l'expérience *a*, ils sont désagrégés et parfois zonés dans l'expérience *b*, sans formes définies dans l'expérience *c*.

L'évolution dans le temps de ce matériau carbonaté est donc évidente. Mais pour l'expliquer deux hypothèses sont à envisager.

1° *Mécanisme de solubilisation.* — Il est possible que le carbonate mixte formé par apport brutal de ions CO_3^{--}, sous atmosphère de CO_2 dans la solution de chlorures, se resolubilise par la suite. La saturation de la solution mère provoquerait le dépôt de dolomite en premier lieu (*fig. b*) et de la calcite en second lieu (*fig. c*).

Dans cette hypothèse, les eaux mères joueraient donc un rôle dans la transformation du carbonate mixte (*fig. a*) en deux carbonates définis CO_3Ca et $CO_3Ca.CO_3Mg$. Mais ce mécanisme de resolubilisation du carbonate n'expliquerait pas la variation observée pour le plan (112) de la solution solide entre les expériences *a* et *b*.

2° *Mécanisme de diffusion.* — Il est également possible que le carbonate mixte, formé dans l'expérience *a*, soit métastable par suite des écarts des rayons ioniques de Ca^{++} et Mg^{++} et que la transformation en carbonates définis se fasse par diffusion intracristalline sans le secours de la solution. Dans ce cas, le degré d'avancement de la transformation serait fonction du temps et de la température, ce dernier paramètre déterminant la vitesse de diffusion. Cette hypothèse expliquerait alors la zonation des cristaux observée au microscope polarisant. L'interface de la zone correspondrait au passage carbonate ordonné → carbonate désordonné et se traduirait par une variation d'indices.

Dans le but d'opter entre ces deux hypothèses, nous avons fait de nouvelles espériences, menées de la manière suivante : le carbonate mixte de l'expérience *a* est reproduit; une fraction de ce carbonate mixte est séparée de la solution mère, filtrée, lavée, séchée à l'infrarouge. Le diagramme X Debye-Scherrer est effectué immédiatement pour évaluer l'état cristallin du carbonate.

La bombe est remplie de nouveau; dans un compartiment se trouve le carbonate mixte en présence de la solution mère; dans un second compartiment est placée la fraction séchée sans solution mère. Les conditions expérimentales initiales (5 kg/cm² CO_2, 150° C) sont reconstituées.

Du profil des raies de diffraction X des plans (112) au bout de 4 h, nous déduisons que le rôle de la solution mère n'est pas déterminant, et qu'on a donc affaire à un mécanisme de diffusion en phase solide suivant le schéma hypothétique proposé par Graf et Goldsmith (2), (3)



$$CO_3Ca_xMg_{1-x} \rightarrow CO_3Ca.CO_3Mg + CO_3Ca_yMg_{1-y} \quad \text{avec} \quad y > x.$$

Le présent travail montre qu'il n'est pas nécessaire de recourir à des températures aussi élevées que celles atteintes dans les expériences de Graf et Goldsmith, pour que la diffusion des cations à l'état solide puisse se faire dans des temps raisonnablement acceptables. Ces auteurs ont

obtenu des dolomites vraies avec raies de surstructure au-dessus de 450° C après plusieurs centaines d'heures, mais à basse température apparaissent seulement des « protodolomites ».

Nous interprétons les difficultés rencontrées par Graf et Goldsmith par le fait que ces auteurs utilisent comme matériaux de départ des gels coprécipités de carbonate de calcium et de magnésium (aragonite + carbonate basique magnésien). Il existe donc *deux phases* cristallines dans la solution; dans ce cas la formation de la dolomite ne peut se faire que par resolubilisation ou par diffusion *intercristalline.*

Dans nos expériences la phase solide unique de départ est un carbonate rhomboédrique mixte qui évolue vers les deux composés définis CO_3Ca et $CO_3Ca.CO_3Mg$ par diffusion *intracristalline.* Ce carbonate mixte constitue donc la phase métastable qui apparaît dans le précipité initial dont Graf et Goldsmith présument l'existence pour expliquer la formation de la dolomite.

(1) G. Baron, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1606.
(2) D. L. Graf et J. R. Goldsmith, *J. Geol.*, 64, n° 2, p. 173-186.
(3) D. L. Graf et J. R. Goldsmith, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7, p. 109-128.

PÉTROGRAPHIE. — *Présence d'analcime primaire dans la pâte des phonolites à haüyne du Mont-Dore (Auvergne).* Note de M. **Robert Brousse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Mise en évidence par diffractogramme de rayons X, d'analcime, dans la pâte des phonolites à haüyne du Mont-Dore. L'analcime est ici d'origine autopneumatolytique et se forme lors des dernières phases de cristallisation des laves phonolitiques dans un milieu riche en alcalins.

Les phonolites forment de petits pitons d'âge miocène ou plio-pléistocène pouvant être, ainsi, d'âge, soit précoce, soit tardif, par rapport à l'ensemble du volcanisme du Mont-Dore. Quel que soit leur âge, ces roches se ressemblent et elles sont toutes holocristallines fluidales. Si certaines d'entre elles possèdent de rares cristaux de haüyne (Roche Sanadoire), la plupart en sont dépourvues et apparemment elles constituent des roches trachytiques saturées. Cette appellation, toutefois, n'est pas confirmée par les analyses chimiques qui font apparaître un déficit en silice et un enrichissement en sodium, plus ou moins accusé selon les cas. Il y a donc désaccord apparent entre la composition minéralogique, signalant peu ou pas de feldspathoïdes, et l'analyse chimique. En fait, on peut voir, aux forts grossissements du microscope, entre les microlites feldspathiques de la pâte, de petites plages de couleur rose pâle et à relief nettement négatif que j'ai pu identifier comme étant de l'analcime. Ces petites plages

avaient été déterminées jusqu'à présent, par erreur, comme étant de la matière vitreuse. Le diffractogramme de rayons X (Cu Kα) de la pâte de ces roches m'a permis de noter, en effet, à côté des raies des feldspaths alcalins, trois raies à 5,61, 3,43 et 2,93 Å. Ces raies correspondent aux trois réflexions principales de l'analcime, d'intensité respective 80, 100 et 70 ([1]). Précisons que les deux raies à 5,61 et 2,93 Å sont bien isolées sur le diffractogramme, alors que la raie la plus intense à 3,43 Å interfère partiellement avec la réflexion $(11\bar{2})$, à 3,46 Å des feldspaths alcalins.

Il est à remarquer qu'à la différence de la haüyne ou de la noséane, qui sont toujours en quantité peu importante, l'analcime est au contraire très abondante. En effet, la plupart des phonolites en contiennent environ 9 % et dans certains cas, comme au Mouteyron, l'analcime forme jusqu'à 20 % de la roche. Ces phonolites doivent donc être regardées comme des *phonolites à analcime* et cette détermination nouvelle permet de les rapprocher des shackanites de la Colombie britannique et des phonolites à analcime des « Highwood Mountains » (U. S. A.).

Rappelons, par ailleurs, que l'analcime peut se former, soit par cristallisation directe à partir du magma, soit, indirectement, par recristallisation d'un verre sous-saturé, comme c'est le cas notamment des basanites de Gergovie, dans la Limagne ([2]). Dans nos phonolites, l'analcime se présente, tantôt en plages irrégulières moulant tous les autres constituants, tantôt en petits cristaux automorphes. De plus, on la trouve, mais plus rarement ([3]), en trapézoèdres réguliers de quelques millimètres dans les pores de ces roches. Ces observations permettent de considérer l'analcime des phonolites du Mont-Dore comme étant d'origine primaire. Elle s'est formée au cours des derniers stades de cristallisation du magma, en présence de vapeur d'eau et de solutions alcalines sodiques. Comme tous les minéraux qu'on trouve uniquement dans la pâte des roches volcaniques et jamais en phénocristaux (tridymite, cristobalite, pigeonite, osumilite, etc.) l'analcime semble être stable à haute température et faible pression.

L'association volcanique du Mont-Dore comprend deux séries magmatiques, à tendance, l'une alcaline sodique et l'autre calco-alcaline ([4]). Dans chacune de ces deux lignées de différenciation, les roches constituant les fins de phylum sont riches en minéraux autopneumatolytiques. Ces minéraux sont de la tridymite dans le cas classique des sancyites et rhyolites de la série calco-alcaline et, ainsi que nous venons de le voir, de l'analcime dans la plupart des phonolites de la série sodique, déficitaire en silice.

([1]) COOMBS, *Min. Mag.*, 30, 1955, p. 699.
([2]) R. MICHEL, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2159.
([3]) A. LACROIX, *Minéralogie de la France*, 2, Baudry et Cie, p. 286.
([4]) J. JUNG et R. BROUSSE, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 81, 1958, p. 133-141.

(*Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'une faune d'âge silurien dans la région de Kathmandu (Himalaya du Népal).* Note de MM. **Pierre Bordet**, **Pierre Cavet** et **Jean Pillet**, présentée par M. Paul Fallot.

L'existence de fossiles siluriens dans la région de Kathmandu (Népal central) était connue depuis la publication d'une Note de J. B. Auden en 1935, signalant l'existence de fossiles juste au Sud du col de Chandragari [1]. Pourtant les indications données par cet auteur sont très sommaires : il n'a pas donné de détermination spécifique, il signale seulement des débris de Cystoïdes, de Brachiopodes (Orthis ?), de Bryozoaires, de Fenestellidés, et des tiges de Crinoïdes; il leur attribue un âge ordovicien. La signification de cette découverte restait de ce fait douteuse.

L'un d'entre nous (P. B.), en mission géologique au titre de l'Assistance technique de l'O. N. U., a eu l'occasion de visiter, en février 1957, en compagnie des géologues du « Bureau of Mines » du Népal, MM. Malla et Shreshta, les gisements fossilifères situés au Sud de Kathmandu, qui font partie du même ensemble; ils avaient été reconnus d'abord par le Docteur T. Hagen et exploités par la suite sous la direction de M. Malla.

Les fossiles rapportés en Europe proviennent pour partie de ceux qui ont été récoltés au cours de ces excursions, pour partie de ceux qui étaient déposés au «Bureau of Mines» de Kathmandu. Quoique les premières récoltes dans ces gisements remontent déjà à plusieurs années aucune publication n'a, à notre connaissance, été faite à leur sujet.

Les couches fossilifères affleurent dans les montagnes situées au Sud de la plaine de Kathmandu. On trouve des traces de fossiles dans une bande de terrains non métamorphiques orientée Nord Nord Est-Sud Sud Ouest, sur une distance d'une vingtaine de kilomètres depuis l'Ouest de Thankot jusqu'au Sud de Panaoti, mais les gisements les plus intéressants sont situés directement au Sud de Godavari, dans le massif qui culmine au sommet de Fulchoke.

Ce massif est constitué par une épaisse série repliée sur elle-même en structure isoclinale très redressée. La coupe stratigraphique est la suivante :

10. dolomie gréseuse café-au-lait, azoïque, très épaisse passant à :
9. marbres de Godavari à Encrines et Orthocères;
8. grauwackes à Trilobites et Brachiopodes;
7. quartzites (quelques mètres);
6. pélites grises;
5. couche d'hématite à Trilobites (une quinzaine de mètres);
4. pélites grises et rougeâtres contenant des bancs de calcaire à faciès griotte;
3. quartzites (une cinquantaine de mètres);
2. grauwacke à Brachiopode passant à :
1. pélites grises.

Les couches de 2 à 9 mesurent environ 1 000 m de puissance.

Les séries fossilifères affleurent au Nord et au Sud d'un cœur synclinal pincé formé de dolomie gréseuse qui constitue le sommet même de Fulchoke; à 3 km vers le Nord on retrouve la dolomie gréseuse; il en est de même vers le Sud. Il existe ainsi trois synclinaux successifs séparés par deux anticlinaux. Les axes de ceux-ci ne sont marqués par aucune formation particulière; la série est donc décollée de son substratum et plissée pour son propre compte. Toutes ces formations appartiennent aux nappes de Kathmandu définies par T. Hagen.

Les fossiles proviennent de quatre niveaux.

Niveau 9 : aucun fossile déterminable; on y reconnaît des Encrines, Orthocères, Polypiers simples, quelques Brachiopodes.

Niveau 8 : il a fourni : *Briozoaires,* indéterminables; BRACHIOPODES : *Lingula* sp., *Orthis* (?) cf. *patera* Salter, *Nicolella* cf *actoniæ* Sow., *Orthotetes pecten* (?) Lin., *Leptæna rhomboidalis* Wilkens, *Dalmanella elegantula* (?) Dalman, *D. rostrata* Dreyfuss, *Harknessella vespertilio* Sow., *Atrypa reticularis* (?) Lin., *Atrypa imbricata* Sow.; LAMELLIBRANCHES : *Modiolopsis* sp., cf. *M. leightoni* (?) Williams; CÉPHALOPODES : *Orthoceras* sp.; ECHINODERMES : Crinoïdes (Paleocrinoïdes ?), Cistoïdes (calices); TRILOBITES : *Dalmanitina proæva* (?) Barr.

Niveau 5 : dans sa partie ouest il est formé d'hématite massive, mais il passe vers l'Est à une lumachelle de Trilobites : ceux-ci constituent, de manière exclusive, les noyaux de gros pisolites ferrugineux jointifs; les individus sont extraordinairement nombreux; on y reconnaît : *Phacops* (*Dalmanites*) *longicaudatus* var. *orientalis* Reed, *Illænus* aff. *æmulus* Salter (= *Illænus namhsinensis* Reed), *Aristoharpes* sp. *Sphærexochus* sp., *Asaphus* (?) sp.

Niveau 2 : aucun fossile déterminable; la faune ressemble à celle de 8.

Malgré les incertitudes de détermination, il paraît certain que cette faune est antérieure au Dévonien et appartient à des niveaux assez élevés du Silurien allant du Caradoc inférieur au Wenlock; elle peut être comparée à des faunes analogues trouvées aussi bien dans l'Ouest de l'Himalaya (Cachemir, Spiti) que dans l'Est (Nord de la Birmanie) ([2]). De ce fait, les dolomies gréseuses superposées seraient probablement d'âge dévonien et l'équivalent local des quartzites de Muth, connus dans tout l'Himalaya.

Ceci confirme l'idée que les séries stratigraphiques de l'Himalaya du Népal doivent débuter au Cambro-silurien comme celles qui recouvrent les grands boucliers précambriens, et que les termes hautement métamorphiques qui leur sont associés doivent être précambriens.

L'épaisseur considérable des formations fossilifères permet de penser qu'on les retrouvera, avec leurs caractères pétrographiques distinctifs, mais sans fossiles par suite du métamorphisme récent qu'elles ont généralement subi, dans tout l'Himalaya central ([3]). Réciproquement, les

séries stratigraphiques connues dans les régions non métamorphiques, qui vont sans discordance majeure du Cambrien au Crétacé, doivent exister au Népal. Les grandes orogénies primaires, calédonienne et hercynienne, n'y seraient donc représentées, comme ailleurs dans l'Himalaya, que par des contre-coups peu importants.

Ces traits stratigraphiques et tectoniques distinguent essentiellement la chaîne himalayenne de celle des Alpes, avec laquelle on l'a peut-être trop souvent et trop strictement parallélisée.

(1) J. B. Auden, *Rec. geol. Surv. India*, 69, 1935, p. 123.

(2) D. N. Wadia, *Geology of India*, 1953.

(3) P. Bordet et M. Latreille, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 5, 1956, p. 529.

PÉDOLOGIE. — *Influence du feu sur certaines propriétés du sol.* Note de MM. **Eugène Le Borgne** et **Gérard Monnier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Premiers résultats d'une étude de l'influence du feu sur la stabilité structurale et la susceptibilité magnétique du sol. Ces résultats conduisent à reconsidérer le problème de l'emploi du feu comme technique culturale; ils suggèrent également que des mesures systématiques de la susceptibilité peuvent fournir des informations intéressantes pour l'histoire des sols.

Le feu pose de nombreux problèmes à l'agriculture. Il peut être fortuit, conséquence de phénomènes naturels ou de l'activité humaine : il est vraisemblable que la plupart des sols évolués ont été soumis au cours de leur histoire à des feux accidentels plus ou moins intenses et plus ou moins fréquents. Il peut être provoqué et constitue alors une véritable technique culturale.

Dans la tradition agricole, la combustion des matières organiques avait la réputation de modifier les propriétés du sol dans un sens favorable; en particulier, on considérait que l'écobuage améliorait la structure des terres. Ce sont ces effets favorables qui ont amené les agricultures primitives et, encore de nos jours, les agricultures méditerranéennes et tropicales, à utiliser largement cette technique. On sait cependant que l'emploi systématique du feu entraîne un tel appauvrissement du sol en matières organiques que le traitement cesse de produire ses effets.

Il est toutefois intéressant de voir dans quelle mesure le feu est susceptible de modifier certaines propriétés du sol et nous avons choisi d'étudier comparativement les variations de la stabilité structurale, facteur important pour les agronomes, et les propriétés magnétiques qui constituent un élément d'information pour les pédologues.

Dans cette intention, nous avons, au cours de l'été dernier, provoqué

un certain nombre de feux, variés par l'importance et la composition du combustible, sur des terres sous labour qui présentent, en surface, une couche de 20 à 25 cm d'épaisseur homogénéisé par les façons culturales. Les échantillons témoins et les échantillons chauffés, représentant la composition moyenne du sol entre des profondeurs déterminées, ont été séchés à l'air, puis tamisés à 2 mm.

Dans le domaine des propriétés structurales, nous avons mesuré la résistance des particules de terre à l'immersion dans l'eau, soit sans prétraitement, soit avec prétraitement par des liquides organiques qui ont pour effet de modifier la résistance des agrégats en fonction de la cohésion (alcool éthylique), ou en fonction de la matière organique (benzène) (1). Les résultats sont exprimés en taux d'agrégats, $d > 200\ \mu$, stables après traitement.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, nous avons déterminé la susceptibilité massique sur des échantillons d'environ 200 g, placés dans un champ de 6 Oe, avec l'appareil à induction de E. Thellier (2); elle est exprimée en 10^{-6} u.é.m. pour 1 g de sol.

Nous avons rassemblé dans les tableaux ci-dessous les résultats observés pour deux feux réalisés sur un sol sur limon à La Minière (Seine-et-Oise).

Stabilité structurale.

Profondeur (cm).	Feu avec paille et foin.			Feu avec fagots, paille et foin.			Témoin non chauffé.		
	Alcool.	Benzène.	Air.	Alcool.	Benzène.	Air.	Alcool.	Benzène.	Air.
0- 1	28,3	38,0	25,4	50,9	52,0	46,4	10,4	5,0	2,8
1- 4	14,8	30,8	8,8	20,2	25,9	12,2	14,8	3,5	3,7
4- 8	17,4	4,7	4,4	14,3	11,6	5,4	17,2	3,7	3,6
8-15	12,1	4,9	4,5	11,5	4,2	4,5	14,2	3,6	3,5

Susceptibilité magnétique.

	Feu avec paille et foin.		Feu avec fagots, paille et foin.	
	Échantillons.	Susceptibilité.	Échantillons.	Susceptibilité.
	Témoin	18	Témoin	15
Après chauffage	0-1 cm	207	0 -1 cm	155
	1-2 »	21	1 -2,5 »	30
	2-4 »	17	2,5-5 »	15
	4-8 »	18	5 -8 »	15

On constate une augmentation considérable de la stabilité structurale et de la susceptibilité magnétique dans la couche superficielle entre 0-1 cm. Les effets du feu sur la stabilité, surtout après imbibition par le benzène, se font sentir en profondeur, en particulier dans le cas du feu de bois, tandis que l'influence sur la susceptibilité n'est pas appréciable au-dessous de 2 cm.

Ces observations, tant en ce qui concerne la stabilité structurale que la susceptibilité magnétique, ont été confirmées par des feux réalisés sur des sols variés.

Le mécanisme de ces actions du feu sera précisé dans des publications ultérieures; nous pouvons néanmoins tirer de ces premiers résultats les conclusions suivantes :

— La combinaison des deux séries de mesures met en évidence, d'une part un indice très sensible à l'évolution du milieu minéral, en particulier sous l'influence d'une atmosphère réductrice, d'autre part des tests de stabilité structurale fortement influencés par les variations de la cohésion du sol, la quantité et l'état des matières organiques présentes.

— Ces mesures de natures très différentes permettent de confirmer l'allure de l'influence du feu et en particulier l'intensité de l'effet produit et son caractère limité en profondeur.

— Du point de vue agronomique, on retrouve bien l'influence favorable sur la structure constatée empiriquement par les anciens agriculteurs; l'emploi du feu comme technique améliorante doit donc être reconsidérée.

— Enfin, l'influence du feu se traduit par une augmentation importante de la susceptibilité magnétique dans la couche superficielle. Comme le sol conserve ses constituants magnétiques pendant de longues périodes, à l'exception des cas où les conditions du milieu favorisent la migration du fer, les effets des feux successifs qu'il a subis au cours des temps peuvent s'accumuler et c'est certainement là une des causes de la susceptibilité anormalement élevée que présentent les horizons supérieurs (3). Une technique basée sur cet effet serait peut-être susceptible de contribuer à la reconstitution de l'histoire de nos terres.

(1) S. Hénin, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 578 et 218, 1944, p. 725.
(2) E. Thellier, *Thèse*, Paris, 1938 et *Ann. I. P. G. Paris*, 16, 1938, p. 157.
(3) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1082 et *Ann. Géophys.*, 11, 1955, p. 399.

(*Institut Physique du Globe, Paris
et Laboratoire des Sols, I. N. R. A., Versailles.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Premiers résultats obtenus à l'aide d'inclinomètres.* Note de MM. **Pierre-Antoine Blum**, **Georges Jobert** et Mme **Nelly Jobert**, présentée par M. Charles Maurain.

A l'heure actuelle, deux stations pour l'étude des marées terrestres ont été équipées de pendules horizontaux en silice fondue du type décrit par l'un de nous (1). L'une se trouve dans une cave de l'Institut d'Astrophysique à Paris, l'autre dans la grotte du Laboratoire souterrain du C. N. R. S.

à Moulis, dans les Pyrénées. En plus des déviations périodiques de la verticale, dues aux marées terrestres, de nombreux séismes ont été enregistrés depuis leur installation. Nous présenterons ici les premiers résultats de ces études.

1. *Marées terrestres.* — Rappelons que les appareils utilisés fonctionnent avec une période de l'ordre de 80 s et un amortissement un peu inférieur au critique. Les enregistrements obtenus par réflexion d'un rayon lumineux sur un miroir porté par le pendule, ont une amplitude de l'ordre de 1 cm à une distance de 1,5 m, pour les déviations périodiques de la verticale. La dérive est le plus souvent très faible, ce qui permet un enregistrement continu sans réglage pendant plusieurs semaines. La vitesse de déroulement adoptée étant de 5 cm/h, nous avons construit la courbe de la figure 1 en portant en ordonnées des valeurs horaires.

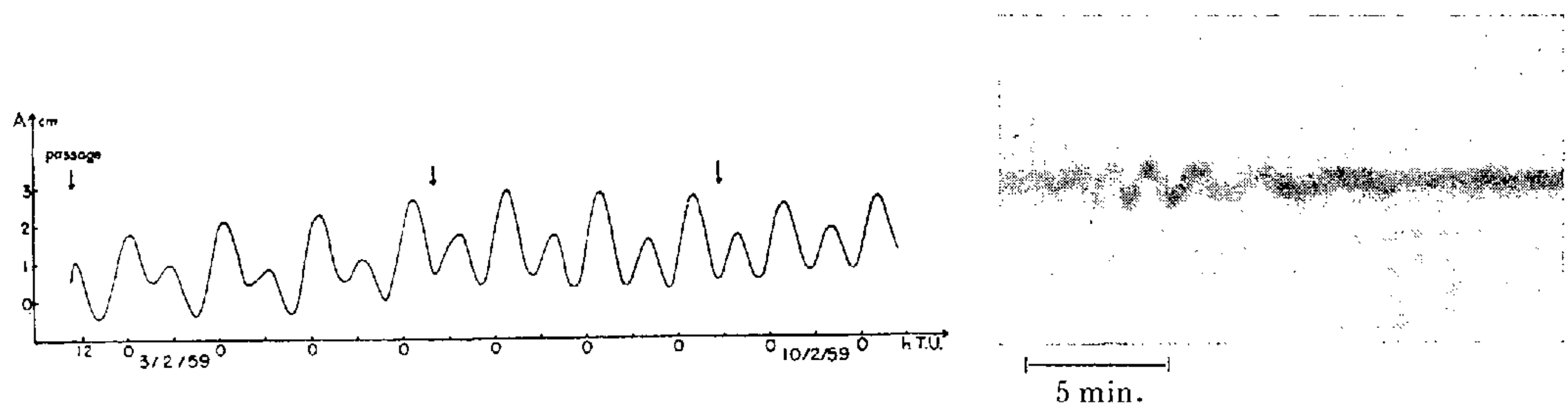


Fig. 1. — Exemple d'enregistrement obtenu à Paris. En ordonnées, déplacement de l'image à 3 m.

Fig. 2. — Enregistrement à Moulis (Ariège) de l'onde R_2 du séisme du 25 juin 1958 (Nord de la Nouvelle-Guinée, magnitude 6 1/4-6 1/2).

La comparaison des marées obtenues avec les marées théoriques sera effectuée par la méthode de R. Lecolazet (2), dont les tableaux viennent d'être publiés. Des calculs préliminaires pour la composante Est donnent, pour le rapport des ondes homologues, $D = 1 + k - h$, une valeur voisine de 0,66, les déphasages semblant assez faibles.

2. *Séismologie.* — Les inclinomètres se comportent, en fait, comme des séismographes horizontaux de grande période et de petite longueur réduite. Pour certains petits séismes enregistrés en 1958 l'amplitude du signal sur l'enregistrement peut atteindre 1 cm. Les signaux horaires et la vitesse de déroulement de l'enregistrement sont un peu insuffisants pour des observations séismiques. La précision est cependant acceptable pour l'étude des ondes de surface à grande période. On a pu, en effet, observer pour de grands séismes, à côté d'ondes de volume à périodes relativement grandes, des ondes de Love et de Rayleigh ayant fait plusieurs fois le tour de la Terre dans un sens et dans l'autre.

Les ondes G se présentent sous la forme d'un train bref, plus ou moins

concentré suivant le trajet parcouru. Les ondes de Rayleigh dans le manteau apparaissent sous forme d'un train d'ondes à dispersion inverse; elles ont un aspect caractéristique (*fig.* 2).

Entre les passages de ces trains d'ondes subsiste une agitation presque continuelle, d'amplitude plus faible et de période plus courte. Les séismes étudiés jusqu'à présent sont les suivants :

— 25 juin 1958, Nord de la Nouvelle-Guinée;
— 10 juillet 1958, Alaska;
— 6 novembre 1958, îles Kouriles;
— 12 novembre 1958, îles Kouriles;
— 7 février 1959, côte nord du Pérou.

On a pu observer des ondes G et de Rayleigh jusqu'à l'ordre 8 pour le séisme du 10 juillet.

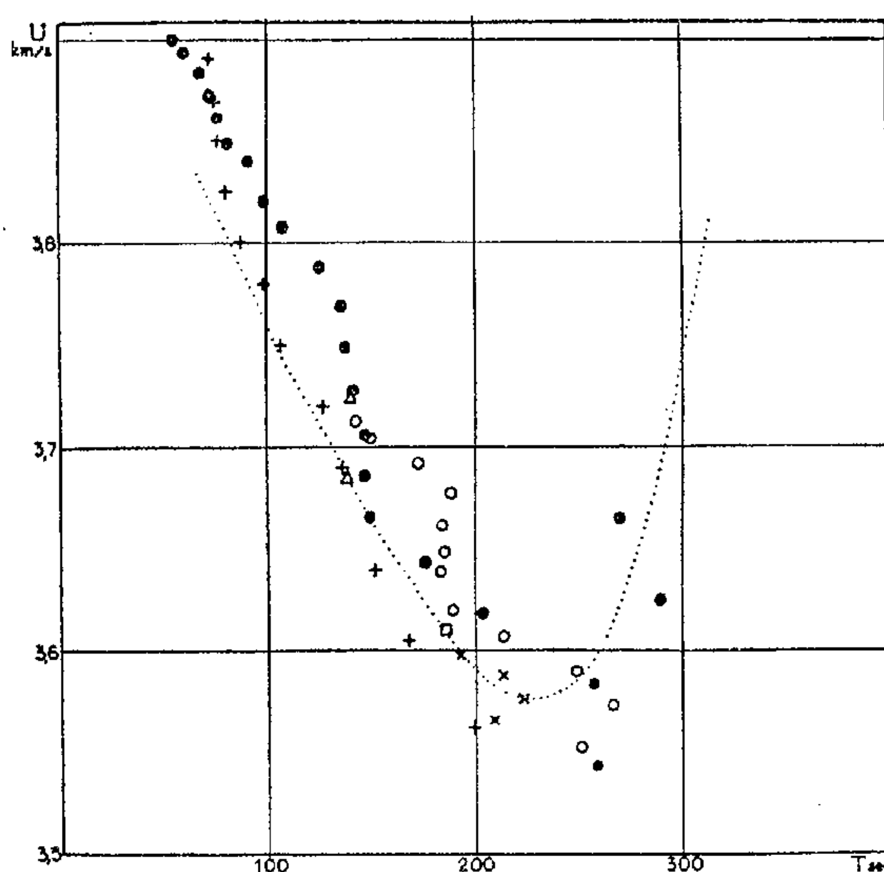


Fig. 3. — Vitesse de groupe des ondes de Rayleigh dans le manteau.
Moulis, séisme du 10 juillet 1958 : □ R_2, ● R_3, ○ R_5, × R_7.
Moulis, séisme du 25 juin 1958 : + R_2.
Paris, séisme du 7 février 1959 : △ R_3.
.... Courbe tracée d'après les résultats de M. Ewing et F. Press (3).

Les ondes G sont assez irrégulières jusqu'à l'ordre 3. Elles paraissent devenir plus régulières au fur et à mesure que l'ordre augmente. On observe une sorte d'impulsion, ou un groupe limité à deux ou trois oscillations, dont la dispersion est très faible. La vitesse de groupe varie de 4,3 à 4,5 km/s lorsque la période augmente de 1 à 5 mn, le maximum d'amplitude se propageant à une vitesse de 4,4 km/s.

Il semble que les ondes de Rayleigh dans le manteau soient moins affectées que les ondes G par les irrégularités du trajet. Nous avons groupé sur le même graphique (*fig.* 3) les points relatifs aux observations d'ondes

de différents ordres pour le séisme du 10 juillet 1958, d'ondes R_2 pour celui du 25 juin 1958 et R_3 pour celui du 7 février 1959. La vitesse de groupe diminue de 3,9 à 3,55 km/s lorsque la période apparente augmente de 70 s à 4 mn. La branche de la courbe de dispersion obtenue est très voisine de celle obtenue par Ewing et Press (3) pour des observations sur le continent américain. Il semble difficile d'observer, pour les ondes de Rayleigh, des périodes apparentes supérieures à 4 mn, pour lesquelles la dispersion redeviendrait normale; les trains d'ondes correspondant aux deux branches de la courbe de dispersion se superposent et les appareils sont plus sensibles aux périodes de la branche à dispersion inverse.

(1) P. A. Blum, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2 389.
(2) R. Lecolazet, *Marées terrestres, Bulletin d'informations*, n° 14, 20 janvier 1959.
(3) M. Ewing et F. Press, *Bull. Seism. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 127-147 et 471-479; M. Ewing, W. Jardetzky et F. Press, *Elastic Waves in Layered Media*, New York, 1957.

(Institut de Physique du Globe de Paris.)

MÉTÉOROLOGIE. — *La représentation directe du spectre de fluctuation des échos radar donnés par des précipitations.* Note (*) de M. **Roger Lhermitte**, présentée par M. André Danjon.

L'auteur décrit un dispositif qui donne directement le spectre des fréquences de fluctuation des échos de précipitation. Deux exemples qui illustrent les résultats donnés par cet appareil sont présentés.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que les fluctuations que l'on observe dans l'intensité des échos obtenus sur des précipitations atmosphériques étendues, à l'aide d'un radar à faisceau vertical fixe, sont directement liées à la nature de la précipitation détectée.

Les interférences entre les ondes diffusées par les particules détectées sont la cause de ces fluctuations qui s'étendent ainsi sur un domaine de fréquences imposé par les vitesses de chute relatives de ces particules. Pour interpréter complètement le phénomène il faut connaître la répartition spectrale de ces fréquences.

L'analyse graphique de l'enregistrement de l'intensité de l'écho au cours du temps permettrait de déterminer le spectre cherché mais cette opération est longue et ne permet pas d'entreprendre des mesures systématiques et nombreuses. C'est pourquoi nous nous sommes orienté vers la réalisation d'un analyseur de fréquences automatique, dont la description fait l'objet de cette Note.

Le signal d'écho reçu par le récepteur du radar est appliqué à un amplificateur de sélection qui ne transmet que la partie de cet écho qui corres-

pond à un faible intervalle d'altitude dont on peut régler la position. Le signal à la sortie du dispositif de sélection se présente sous la forme d'impulsions de faible durée, apparaissant à des intervalles de temps égaux, et dont les variations d'amplitude au cours du temps reproduisent les fluctuations du phénomène à analyser. Pour que l'analyse de fréquences de ce signal par des procédés électriques soit possible, il est nécessaire d'assurer sa continuité entre deux impulsions. Ceci est obtenu par l'emploi d'un circuit à mémoire électrique qui conserve l'amplitude d'une impulsion jusqu'à l'impulsion suivante.

TABLEAU I.

Répartition des fréquences centrales (p/s) *des filtres et vitesses des particules* (m/s) *correspondantes.*

Filtre.	Fréquence (p/s).	Vitesse (m/s).	Filtre.	Fréquence (p/s).	Vitesse (m/s).	Filtre.	Fréquence (p/s).	Vitesse (m/s).
1...	8	0,12	14...	150	2,25	27...	366	5,5
2...	16	0,25	15...	166	2,5	28...	382	5,75
3...	24	0,37	16...	182	2,75	29...	400	6,0
4...	33	0,5	17...	200	3,0	30...	416	6,25
5...	44	0,66	18...	216	3,25	31...	432	6,5
6...	55	0,83	19...	232	3,5	32...	450	6,75
7...	66	1,0	20...	250	3,75	33...	466	7,0
8...	77	1,16	21...	266	4,0	34...	500	7,5
9...	88	1,33	22...	282	4,25	35...	533	8,0
10...	100	1,5	23...	300	4,5	36...	600	9,0
11...	111	1,66	24...	316	4,75	37...	666	10,0
12...	122	1,82	25...	333	5,0	38...	800	12,0
13...	133	2,0	26...	350	5,25			

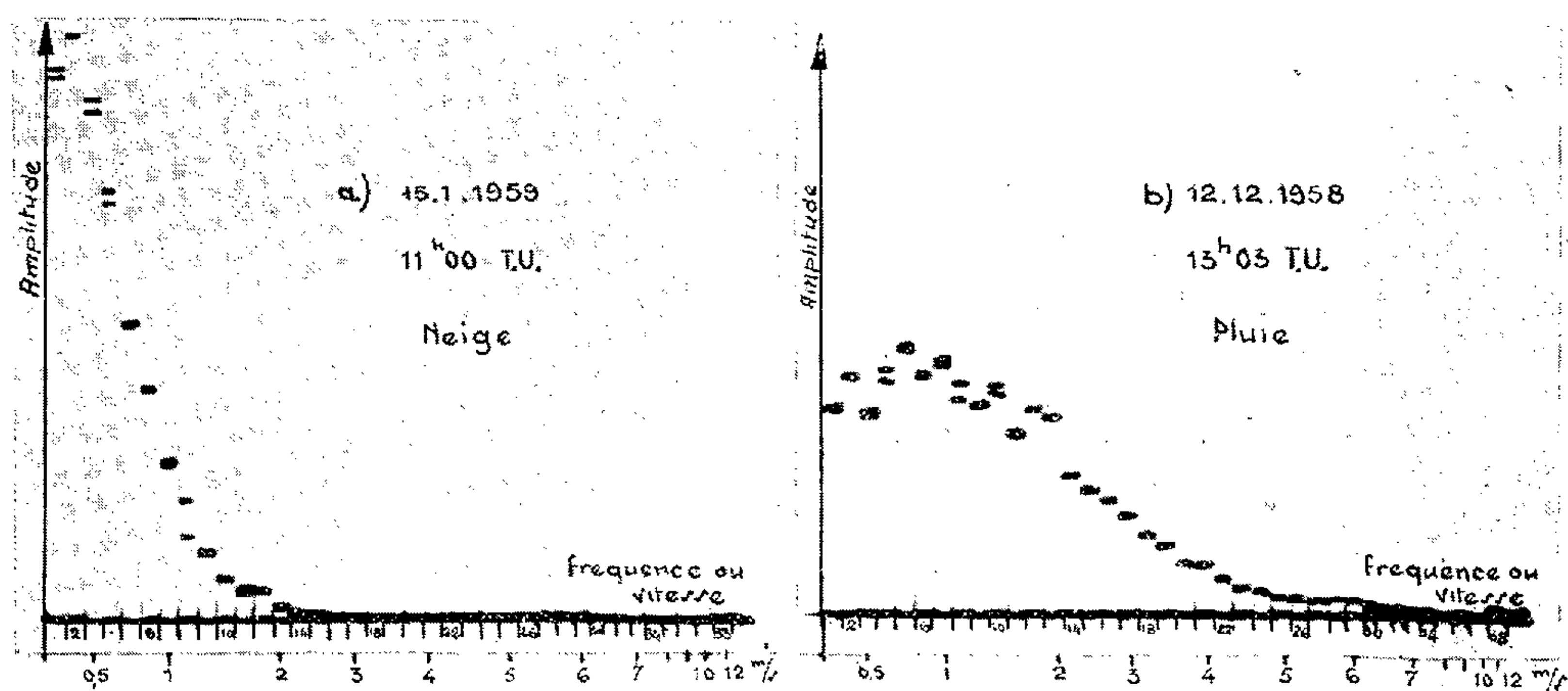
On constate ainsi, avec le matériel employé (longueur d'onde, 3,2 cm; fréquence de récurrence des impulsions, 1600 par seconde) que le signal présente une continuité satisfaisante dans tous les cas étudiés.

L'analyse des fréquences est alors effectuée par l'attaque simultanée, par ce dernier signal, de 38 filtres de bande très sélectifs dont la répartition dans le domaine de fréquences à analyser est représentée dans le tableau I. On a porté également dans ce tableau les vitesses de rapprochement ou d'éloignement des particules qui correspondent à ces fréquences [1]. La bande passante de ces filtres est inférieure à l'intervalle de fréquences entre deux filtres voisins.

Chacun de ces filtres attaque un circuit de détection séparé suivi d'un circuit intégrateur dont la constante de temps est de 3 s environ. La représentation de l'ensemble du spectre est obtenue par l'emploi d'un commutateur rotatif à 38 positions connecté de telle façon que chaque filtre commande successivement, par l'intermédiaire d'un amplificateur, la déviation verticale du spot d'un oscilloscope. Le commutateur est couplé

à un potentiomètre qui assure la déviation horizontale. Les réponses de chacun des filtres se trouvent ainsi réparties sur l'écran; la vitesse de rotation du commutateur (2 t/s) est suffisante pour assurer une stabilité convenable de la courbe, ce qui en facilite l'examen.

L'analyseur de fréquences a été réglé en appliquant à l'entrée du récepteur radar une tension aléatoire donnant lieu à une distribution uniforme de fréquences (signal « blanc »). On ajuste, dans ces conditions, les coefficients de transmission des filtres de façon qu'ils donnent tous la même amplitude de sortie.



Pour illustrer les résultats obtenus nous avons reproduit sur la figure deux exemples caractéristiques. L'un *a* se rapporte à de la neige, l'autre *b* à de la pluie. On voit que le spectre de l'écho de neige ne s'étend pas au-delà de 130 p/s, ce qui correspond à une différence maximale des vitesses de chute des particules de 2 m/s. Par contre le spectre de fluctuation de l'écho de pluie s'étend jusqu'à des fréquences plus grandes qui atteignent 400 p/s, ce qui correspond à des différences de vitesses des particules de 6 m/s. Il convient de noter qu'on observe avec la constante de temps de 3 s une bonne stabilité des composantes de fréquences, ce qui permet de déceler des faibles différences entre les spectres qui correspondent à des précipitations de même nature.

En résumé, nous retrouvons les constatations que nous avons déjà signalées et qui peuvent servir de base à l'identification à distance de la nature des particules d'une précipitation. Mais l'utilisation de l'analyseur que nous venons de décrire fournit des données précises sur le spectre de fluctuation ce qui facilite l'analyse et l'étude de ces phénomènes.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) R. LHERMITTE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1245.

(*Observatoire de Magny-les-Hameaux.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *La feuille des Sigillaires ou* Sigillariophyllum. Note de M. **Yves Lemoigne**, transmise par M. Paul Corsin.

Les feuilles de Sigillaires ont été, en raison de la rareté de leurs restes en structure conservée, très peu étudiées, et pour ainsi dire, seul B. Renault [1] les a décrites d'ailleurs de façon sommaire et assez imprécise. L'observation de plusieurs lames minces notamment des sections : n° 21 (Lab. Fac. Sc. Dijon), n°s 2453-5, 2143-28 (Lab. Paléob. Fac. Sc. Lille), et d'empreintes dans les schistes houillers nous ont permis de préciser la morphologie et la structure interne du *Sigillariophyllum.*

Morphologie. — La feuille des Sigillaires se présentait sous la forme d'une baguette de quelques décimètres à 1 m de longueur, rigide, de section hexagonale ou ovale à la base, d'un diamètre de 1 cm au plus. Elle s'aplatissait progressivement tout en demeurant de largeur constante sur presque toute sa longueur pour se terminer rapidement en pointe. A sa face inférieure, de chaque côté de la nervure unique, un sillon stomatifère, légèrement déprimé et étroit, s'étendait de la base à l'extrémité de la feuille.

Structure interne. — Comme le montre le dessin ci-joint, correspondant à la reconstitution de la coupe transversale de la feuille de Sigillaire déduite de nos observations, celle-ci est caractérisée par :

1° *le faisceau vasculaire libéro-ligneux* : en position sub-axiale et centrale, aplati dorso-ventralement de sorte qu'en coupe transversale sa trace affecte la forme d'un fuseau dont l'axe est horizontal, le faisceau ligneux a les deux extrémités de son axe occupées par du protoxylème (px.), le reste de celui-ci étant du métaxylème (mx.) constitué de trachéides rayés (la bipolarité de cette masse ligneuse foliaire rappelle les premiers stades de différenciation de la « future sortie » dans la tige [2]. Il était complètement entouré par un manchon d'éléments libériens de formation primaire (l.). Pas de deutéroxylème ni de deutérophloème;

2° *le cordon sous-fasciculaire de tissu sécréteur* (t. s.) : immédiatement sous le faisceau vasculaire et tout le long de celui-ci, court un cordon de tissu sécréteur (qui n'a jamais été signalé et qui d'après les schémas de B. Renault paraît avoir été confondu avec le liber);

3° *le sclérenchyme* (s. c.) : il s'observe en deux régions :

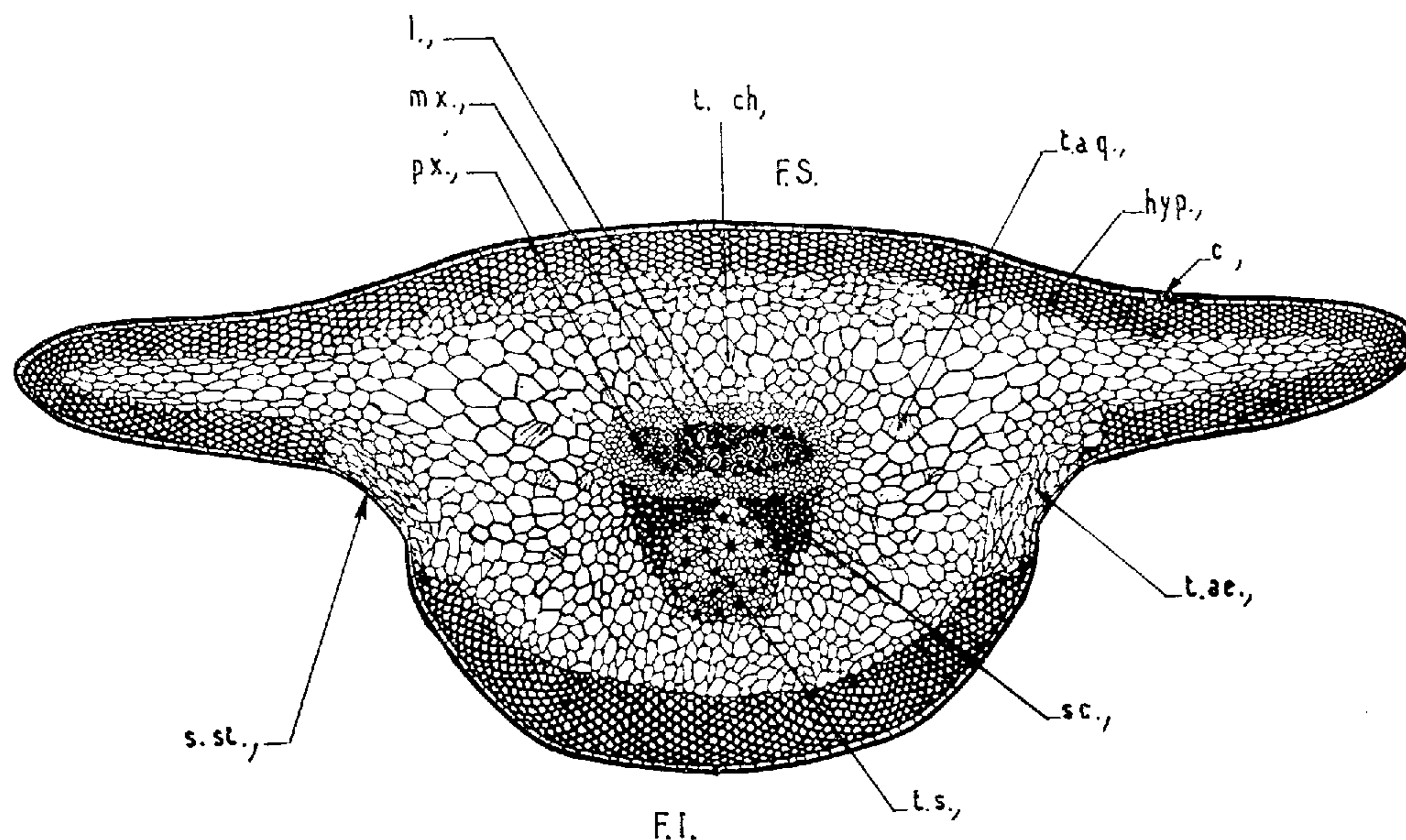
— entre le faisceau vasculaire et le cordon de tissu sécréteur où il constitue deux bandes s'intercalant là comme deux coins;

— immédiatement sous l'épiderme à l'état d'hypoderme sclérifié (hyp.) dont le développement est plus important à la face inférieure (F. I.) qu'à la face supérieure (F. S.). En coupe transversale il forme une couronne

presque continue interrompue seulement au niveau des sillons stomatifères (s. st.) où il fait place à du tissu parenchymateux aérifère (t. ae.);

4° *le tissu aérifère* : il correspond à deux bandes de parenchyme lacuneux sous-jacentes aux sillons stomatifères et se raccordant aux parichnos de la cicatrice foliaire;

5° *l'épiderme* : unistratifié avec cuticule (c.). Au niveau des sillons stomatifères il présente de très nombreux stomates du type haplochéile monocyclique et très proches les uns des autres;



px., protoxylème; mx., métaxylème; l., liber; t. ch., tissu chlorophyllien; t. aq., tissu aquifère; hyp., hypoderme sclérifié; c., cuticule; t. ae., tissu aérifère; sc., sclérenchyme; t. s., cordon sous-fasciculaire de tissu sécréteur; s. st., sillon stomatifère; F. I., face inférieure; F. S., face supérieure.

6° *les tissus chlorophyllien* (t. ch.) *et aquifère* (t. aq.) : l'espace compris entre le sclérenchyme sous-épidermique et l'ensemble faisceau vasculaire-cordon sécréteur-coins de sclérenchyme, est occupé par des cellules à contour polygonal, à parois minces, laissant subsister entre elles de très petits méats et correspondant au tissu chlorophyllien. Certaines des cellules, au voisinage du faisceau vasculaire, ont, en coupe transversale, une paroi épaisse et un contour rigide, elles correspondent à un tissu aquifère. Ce dernier est formé, en réalité, d'un ensemble d'éléments dont la paroi présente une spirale ligneuse et disposés au sein du tissu chlorophyllien suivant des directions divergeant à partir de deux centres de différenciation situés contre le liber sensiblement au niveau des pôles de protoxylème. Étant complètement séparés du faisceau ligneux par le liber ils n'ont aucun lien anatomique avec celui-ci; ne dérivant pas du fonctionnement d'un cambium ils doivent être d'origine primaire. Allongés, cylindriques,

assez fins, disposés en files au contact du liber ils sont de plus en plus gros et courts lorsqu'on va vers la périphérie (les plus externes situés au contact des cellules chlorophylliennes ne se distinguant de ces dernières que par la présence d'une spirale ligneuse dans leur paroi). Ils correspondaient à des cellules parenchymateuses équivalentes à celles qui sont différenciées en cellules assimilatrices, mais leur paroi s'étant secondairement modifiée pour assurer une fonction particulière, à savoir : maintenir constamment, à la manière d'une éponge humide, une présence constante d'eau. Eau qui était nécessaire au fonctionnement des échanges gazeux entre les cellules vivantes; au maintien de la turgescence de l'ensemble des tissus foliaires; au maintien de la cohésion de l'eau dans les vaisseaux (par suite la circulation de la sève) et surtout pour lutter contre l'action desséchante du milieu. Le tissu aquifère tout en assurant une diffusion de l'eau à la façon de nervures, doit être considéré comme une différenciation anatomique traduisant une réaction spécifique d'adaptation aux conditions spéciales de milieu (les Sigillaires portant un ou plusieurs bouquets terminaux de feuilles s'élevaient d'un seul jet jusqu'à 20 ou 30 m de hauteur en une atmosphère ensoleillée, tandis que leurs stigmaria s'étalaient dans une vase très humide).

REMARQUES. — Les *Sigillariophyllum* essentiellement constitués de tissus primaires apparaissent comme des émanations latérales de la partie primaire de la tige;

— La structure interne observée chez le *Sigillariophyllum* se retrouve avec les mêmes caractères dans les feuilles fertiles ou stériles des *Lepidodendron* et des *Lepidophloïos*, les différences portant sur la morphologie et sur le développement relatif des divers tissus;

— Au tissu aquifère correspondent, pour les plantes actuelles, divers tissus tels : les grosses cellules aquifères des Sphaignes, les cellules lignifiées des assises inférieures des thalles d'Hépatiques, le tissu de transfusion des feuilles de la plupart des Gymnospermes, les cellules à spirale ligneuse qui peuvent apparaître dans certains tissus de cicatrisation.

(1) *Flore foss. Bassin houil. et permien d'Autun et Epinac*, 4, nº 2, 1896, p. 198.
(2) Y. LEMOIGNE, *Ann. des Sc. Nat., Bot.*, 11e série, 1957, p. 82.

(*Laboratoire de Paléobotanique, Faculté des Sciences, Lille.*)

MYCOLOGIE. — *Le développement de la Pléosporale nectrioïde* (?) Letendrea padouk *n. sp.* Note de Mme **AGNÈS PARGUEY-LEDUC**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une Note récente, M. Chadefaud (1) attirait l'attention sur l'existence des Pléosporales nectrioïdes qui, malgré leur aspect de Nectriales,

sont bituniquées et nassascées et non pas annellascées. Ces Pléosporales nectrioïdes présentant donc des caractères ambigus, nous avons pensé qu'il serait intéressant de suivre le développement de l'une d'elles, que nous désignons sous le nom (provisoire) de (?) *Letendrea padouk*. Ces observations ont été faites sur des périthèces à divers stades, obtenus en

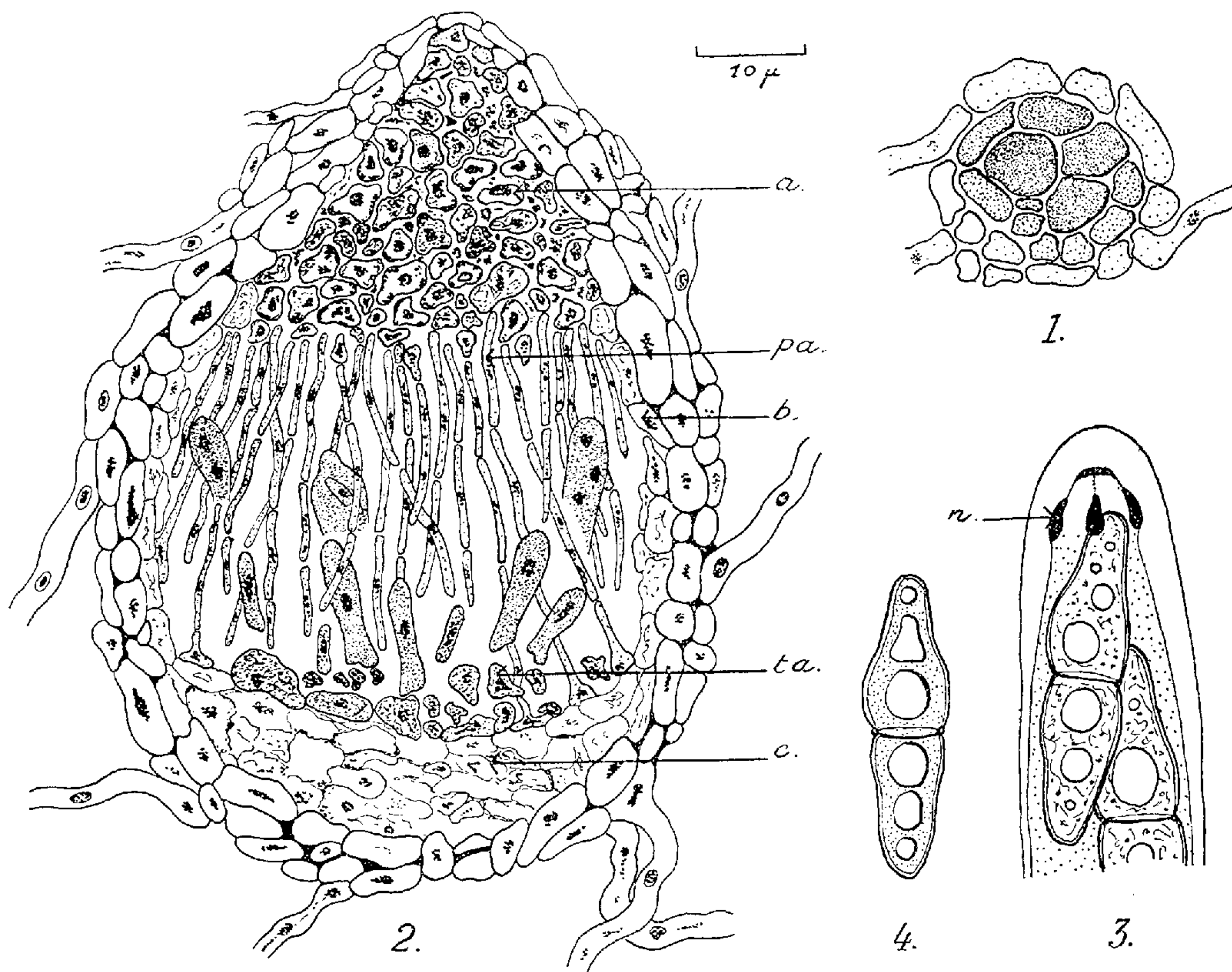


Fig. 1 à 4. — (?) *Letendrea padouk* J. Nicot et A. Parguey-Leduc (*voir* le texte, et remarquer que chaque *pseudo-paraphyse* a été engendrée par une cellule du tissu sus-hyménial, qui forme un petit bulbe à sa base).

culture sur milieu « Maltéa » à 2 %. L'organogénie a été étudiée, d'une part, par simple écrasement et coloration au bleu coton, d'autre part, par la méthode des coupes, pratiquées dans des périthèces fixées au Navaschine, et colorées à l'hématoxyline suivie d'un bain d'éosine à 1 %.

Quelques jours après l'ensemencement le mycélium devient, par endroits, très tourmenté. Les hyphes s'enroulent sur eux-mêmes puis s'enchevêtrent, formant des sortes de « nœuds ».

A partir de ce peloton de mycélium s'organise, peu après, un glomérule où l'on distingue bientôt, au centre, un ascogone, coloré d'une façon très intense par le bleu coton (*fig.* 1).

Au stade suivant, la paroi externe du futur périthèce se dessine. L'ascogone est alors entouré de grosses cellules vacuolisées : le tissu nourricier.

Un peu plus tard, la paroi externe s'individualise nettement. Le tissu nourricier se différencie et donne (*fig.* 2) : 1° en haut, le tissu du col (*a*), sus-hyménial, générateur des pseudo-paraphyses (*pa*); 2° sur les flancs, une mince paroi interne (*b*); 3° en bas, une masse sous-hyméniale nourricière (*c*), qui s'amincit progressivement au cours du développement du périthèce. L'ascogone, situé entre les masses sous-hyméniale et sus-hyméniale, engendre le tissu ascogène (*ta*), lui-même générateur des asques.

Au stade adulte, le périthèce est limité par la paroi externe, protectrice, tapissée intérieurement par la paroi interne. Au sommet, le col avorte. Les pseudo-paraphyses se détachent du tissu sus-hyménial générateur, tandis que leurs extrémités libres se fixent au tissu ascogène ou au tissu sous-hyménial. Elles arrivent ainsi à simuler des paraphyses vraies. A la base du périthèce, le tissu ascogène, s'étalant sur le ménisque formé par le tissu nourricier non encore complètement disparu, produit les asques qui naissent chacun d'une dangeardie typique et s'insinuent entre les pseudo-paraphyses (*fig.* 2). Ils sont du type bituniqué, avec nasse apicale bien visible (*n*, *fig.* 3), et contiennent huit ascospores brunes, bicellulaires, pourvues de guttules lipidiques (*fig.* 4) ([1]).

Ces observations doivent être rapprochées de celles qui ont été faites par divers auteurs, d'une part, sur des Pléosporales, qui sont des Ascoloculaires (centres ascogènes sans ascothécies), à asques bituniqués (en principe nassés), et, d'autre part, sur les Nectriales, qu'on range d'ordinaire parmi les Ascohyméniaux (centres avec ascothécies), à asques unituniqués (parfois pourvus d'un anneau chitinoïde). On arrive alors aux conclusions suivantes :

1° Le (?) *Letendrea padouk* est nettement comparable aux Pléosporales par ses asques (bituniqués et nassés) et par le développement de ses périthèces (à pseudo-paraphyses) [par exemple au *Pleospora armeriæ*, décrit par Wehmeyer ([2])]; 2° pourtant, les ébauches glomérulaires de ses périthèces font penser aux ébauches des ascothécies de divers ascohyméniaux; 3° tant par ses ébauches que par le développement ultérieur des périthèces et les pseudo-paraphyses, il est tout à fait semblable aux Nectriales du genre *Neocosmospora*, récemment étudié par G. Doguet ([3]) et il rappelle également la Nectriale *Creopus spinulosus*, décrite par le même auteur ([3]), bien que ces Champignons, par leurs asques, soient nettement unituniqués. Ainsi le (?) *Letendrea padouk* paraît avoir une position ambiguë, intermédiaire entre les Pléosporales (Ascoloculaires) et les Nectriales (réputées Ascohyméniales). C'est donc bien une « Pléosporale nectrioïde », comme l'avait annoncé M. Chadefaud ([1]), mais d'autre part sa comparaison avec les Nectriales conduit à se demander si celles-ci sont bien des Ascohy-

méniales, comme on l'admet, ou si elles ne sont pas plutôt des Ascoloculaires unituniquées.

(1) M. Chadefaud, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1376.
(2) L. E. Wehmeyer, *Mycologia*, 47, 1955 *b*, p. 821-834.
(3) G. Doguet, *Ann. Sc. Nat. Botanique*, 11e série, 1956, p. 353-370; *Bull. Soc. Mycol. Fr.*, 73, 1957, p. 144-164.

MYCOLOGIE. — *Les Pléosporales nectrioïdes et la systématique des Pyrénomycètes.* Note de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Depuis les travaux de Nannfeldt (1932) s'est imposée aux mycologues la subdivision des Pyrénomycètes en deux systèmes nettement distincts : 1° celui des *Ascohyméniaux*, dont les centres ascogènes, logés ou non dans un stroma, sont enveloppés par une « ascothécie » qui, de nature non stromatique, est formée de « filaments recouvrants », engendrés en principe par le pied des ascogones, et peut produire des « paraphyses vraies », ascendantes; 2° celui des *Ascoloculaires*, dont les centres, toujours logés dans un stroma, ou dans une « pyrénosphère » (sphère de tissu stromatique, développée sur un stroma, ou directement sur le mycélium), n'ont ni ascothécie, ni paraphyses vraies, tout au plus des « pseudo-paraphyses », d'origine stromatique, et descendantes. D'autre part, diverses recherches, notamment celles de Luttrell (1951) et les miennes propres (depuis 1940), ont conduit à l'idée que, du point de vue de leurs asques, les *Ascoloculaires* sont *bituniqués* (déhiscence par « Jack in box ») et en principe du type *nassascé* (appareil apical avec nasse apicale, sans anneau), tandis que les *Ascohyméniaux* sont *unituniqués* (pas de « Jack in box ») et en principe du type *annellascé* (appareil apical avec anneau apical, amyloïde ou chitinoïde, parfois nul, et sans nasse). Or la Note précédente, où Mme Parguey-Leduc vient d'exposer ses observations sur le développement de la Pléosporale nectroïde (?) *Letendrea padouk*, comparée aux travaux récents de M. Doguet (1956-1957) sur des Nectriales des *g. Neocosmospora* et *Creopus*, semble devoir remettre en question ces notions : en effet, bien que le (?) *Letendrea* soit très nettement *bituniqué* et *nassascé* (à la façon des Pléosporales typiques), que les *Neocosmospora* et *Creopus* soient au contraire *unituniqués* (comme les autres Nectriales, dont certaines ont un *anneau* chitinoïde), ces divers Champignons ont des centres ascogènes *du même type*, et, d'autre part, ce type est quelque peu *ambigu* puisque, semblable à celui des *Pleospora*, il est de ce fait *ascoloculaire*, et que pourtant l'ébauche périthéciale du (?) *Letendrea* et des *Neocosmospora* est un

glomérule, rappelant beaucoup une ébauche d'ascothécie, donc une structure *ascohyméniale.*

La difficulté à laquelle conduisent ainsi les Pléosporales nectrioïdes et certaines au moins des Nectriales se retrouve d'ailleurs avec d'autres Pyrénomycètes. En effet : 1° de même qu'il y a des Pléosporales nectrioïdes, il existe des *Pléosporales valsoïdes* : les *Valsaria* (= *Myrmaecium*), que d'après leurs ascocarpes on rangeait près des Ascohyméniaux de la famille des Valsacées, et qui pourtant, selon mes observations (inédites), ont des asques bituniqués, à nasse apicale, à la façon des *Pleospora*; 2° inversement, d'après Luttrell (1951), les *Coronophorales* (Coronophoracées et Nitschkéacées) seraient à la fois des Ascoloculaires et des Unituniqués; à quoi j'ajouterai que l'une d'elles au moins, le *Calosphaeria princeps*, selon mes observations (inédites), possède des asques de type *ambigu*, bituniqués à l'état jeune (ils présentent alors le phénomène du « Jack in box »), et unituniqués à l'état adulte (avec appareil apical analogue à celui des *Glomerella* et *Phyllachora*); 3° depuis Nannfeldt, pour la plupart des auteurs, les *Erysiphales* (Erysiphacées et Méliolacées) sont des Ascoloculaires, alors que, comme le remarque très justement Luttrell, elles ont des ascothécies, formées de filaments recouvrants, nés du pied des ascogones, à la façon des Ascohyméniaux, et que leurs asques (que j'ai étudiés en 1954), peuvent se rattacher au type unituniqué.

Ces remarques conduisent à la notion d'*intermédiaires multiples* entre les Ascoloculaires-Bituniqués (en principe Nassascés) et les Ascohyméniaux-Unituniqués (en principe Annellascés), donc à l'idée qu'on a peut-être eu tort d'admettre que ces deux groupes forment deux systèmes phylétiques radicalement distincts.

Plus probablement, les Pyrénomycètes sont au contraire *un ensemble de systèmes phylétiques multiples,* dont chacun peut être représenté par un *éventail* portant, sur ses branches extrêmes, respectivement des Ascoloculaires-Bituniqués et des Ascohyméniaux-Unituniqués, et sur ses branches médianes, des espèces intermédiaires, à caractères ambigus ou mixtes. A la base de toutes ces branches, peut-être doit-on concevoir une souche ancestrale *archæascée,* à asques pourvus à la fois d'une nasse apicale et d'un anneau (comme ceux des *Pertusaria,* et de diverses autres Lécanorales, selon Mlle Galinou et moi-même, 1953), et à centres ascogènes développés *dans un stroma.* Les asques n'ont conservé que l'anneau sur les branches unituniquées, que la nasse sur les branches bituniquées. Les centres des Ascoloculaires se forment, en principe, soit encore directement dans un *stroma,* soit dans des *pyrénosphères exogènes,* développées *sur* celui-ci (ou directement sur le mycélium, chez les espèces qui, comme les *Pleospora* et *Leptosphæria,* n'ont plus de stromas proprement dits). Ceux des Ascohyméniaux sont logés dans des *pyrénosphères endogènes* qui, développées en

principe *dans* un stroma générateur (directement sur le mycélium chez les espèces qui, comme les *Sordaria*, n'ont plus de stromas proprement dits), ont pris, au cours de l'évolution, les caractères d'*ascothécies*, grâce aux deux remaniements suivants : 1° formation non plus *avant* les ascogones, différenciés ensuite dans leur intérieur, mais *après* ceux-ci, de façon à les envelopper; 2° tissu paraphysogène non plus localisé au sommet du centre ascogène, de façon à produire des pseudo-paraphyses, descendantes, mais développé sous le tissu ascogène, de façon à produire des paraphyses vraies, ascendantes.

Compte tenu de ces données, on peut admettre comme *possibles* (sans plus, pour le moment, et entre autres) les *éventails phylétiques* suivants :

I. *Éventail des « Nectrioïdes »* : *a.* Pléosporales nectrioïdes (bituniquées; pyrénosphères exogènes, mais dont les ébauches tendent déjà à prendre une allure ascothécienne); *b. Neocosmospora* (pyrénosphères comme *a*, mais asques unituniqués); *c. Nectria cinnabarina* et all. (unituniqués, mais pyrénosphères endogènes, puis érumpentes du stroma, comme l'a montré Vincens, 1917); *d. Creopus* et *Hypocrea* (idem *c*, mais pyrénosphères endogènes demeurant incluses dans le stroma, où elles font plus ou moins exactement figure d'ascothécies).

II. *Éventail des « Valsoïdes »* : *a.* certaines des Pléosporales typiques (bituniquées; pyrénosphères exogènes); *b.* Pléosporales valsoïdes (également bituniquées, mais pyrénosphères endogènes, du moins en apparence, et à allure d'ascothécies); *c.* Coronophorales (au contraire plus ou moins exactement unituniquées, mais à pyrénosphères encore du type ascoloculaire); *d.* peut-être les Diaporthales (= Valsales) et les Diatrypales (unituniquées; ascothécies).

III. *Éventail des « Érysiphoïdes »* : *a.* certaines des Pléosporales Microthyriacées (bituniquées; stromas ou pyrénosphères exogènes, sous un tectum radiaire caractéristique); *b.* la (?) Coronophorale (?) *Nitschkea flageoletiana*, étudiée par Chenantais, 1918 (unituniquée, avec asques rappelant ceux des Erysiphacées; pyrénosphères sous un tectum radiaire); *c.* les Méliolacées du genre *Amazonia* (unituniquées; ascothécies (?) dans une pyrénosphère à tectum radiaire); *d.* le *Meliola* (unituniqués; ascothécie dans une pyrénosphère rudimentaire, sans tectum); *e.* le *Érysiphacées* (unituniquées; ascothécies nues).

ALGOLOGIE. — *Le cycle de développement du* Spongomorpha lanosa *(Roth.) Kütz. et la nouvelle famille des* Acrosiphoniacées. Note de M. **Sigurdur Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Des cultures conditionnées ont permis d'établir l'alternance hétéromorphe de générations entre le *Spongomorpha lanosa*, gamétophyte, et son sporophyte, le *Chlorochytrium inclusum* Kjellm., considéré jusqu'à maintenant comme espèce distincte. Une nouvelle famille, celle des *Acrosiphoniacées*, est proposée pour les genres *Urospora, Spongomorpha* et *Acrosiphonia*.

Les *Spongomorpha* constituent un genre d'Algues vertes, rattaché aux Cladophorales, et voisin des *Acrosiphonia* dont le différencient les cellules uninucléées. Ils vivent dans les mers froides, mais une espèce (*Spongomorpha lanosa*) se trouve assez fréquemment au printemps, en mars-avril, sur les rivages de Bretagne, généralement en épiphyte sur diverses autres Algues, surtout sur le *Polyides rotundus*.

Les seules observations relatives à la reproduction et au cycle de développement du *Spongomorpha lanosa* sont dues à Thuret et Bornet, en 1878 [2]. Ces auteurs attirent l'attention sur la présence, dans le tissu cortical du *Polyides*, de grandes cellules ovoïdes vertes, qu'ils interprètent comme des zoospores issues de *Spongomorpha* pendant l'été et destinées à se développer au printemps suivant.

Nos recherches sur ce sujet [1] ont permis d'établir de la façon suivante le cycle de développement de cette espèce :

Le *Spongomorpha lanosa* ne produit que des cellules reproductrices biflagellées, qui ne sont pas des zoospores, mais des gamètes nés dans des gamétocystes à partir de cellules végétatives ordinaires. La première division de la cellule végétative, lors de la gamétogénèse, perpendiculaire à l'axe, donne deux compartiments; chacun, par la suite, se divise de la même façon. Les quatre compartiments ainsi formés subissent ensuite des divisions parallèles à l'axe, engendrant huit cellules gamétogènes, et ainsi de suite. Il en résulte de nombreux gamétocystes, disposés en longue file et localisés dans la partie moyenne du thalle.

Contrairement à l'*Acrosiphonia spinescens* où l'émission des gamètes s'effectue par le concours d'un appareil de déhiscence spécialisé (un clapet non caduc) les gamètes, chez le *Spongomorpha*, sont mis en liberté par une simple perforation latérale de la paroi. Ces gamètes, tous morphologiquement semblables, chacun pourvu de deux flagelles acronématés, possèdent un chloroplaste avec pyrénoïde et stigma. D'abord positivement phototactiques, ces gamètes s'accolent par leur bec, puis fusionnent pour former des zygotes, qui deviennent négativement phototactiques. Après quelque temps de nage ces planozygotes, munis alors de quatre

flagelles et deux stigmas, se fixent puis perdent leurs flagelles. Ces copulations, en amas, semblent s'effectuer entre gamètes issus d'individus différents, ce qui indiquerait que l'Algue est *hétérothallique*. Dans aucun cas les gamètes restants ne se sont développés parthénogénétiquement.

Ces zygotes évoluent très lentement, ce qui rappelle le développement codioloïde des zygotes de l'*Acrosiphonia* [3]. Chez le zygote du *Spongomorpha*, il ne se forme pas, toutefois, un rhizoïde bien net, mais simplement un tube de germination. De plus la membrane demeure relativement peu épaisse. Sous cet aspect, le zygote s'accroît sans jamais se cloisonner, passant ainsi à un stade de repos apparent. C'est sous cette forme que l'Algue accomplit sa longue période d'éclipse dans la nature.

Ainsi les enclaves coccoïdes vertes, observées par Thuret et Bornet, ne sont pas des zoospores germées de *Spongomorpha*, mais les zygotes volumineux à l'état quiescent.

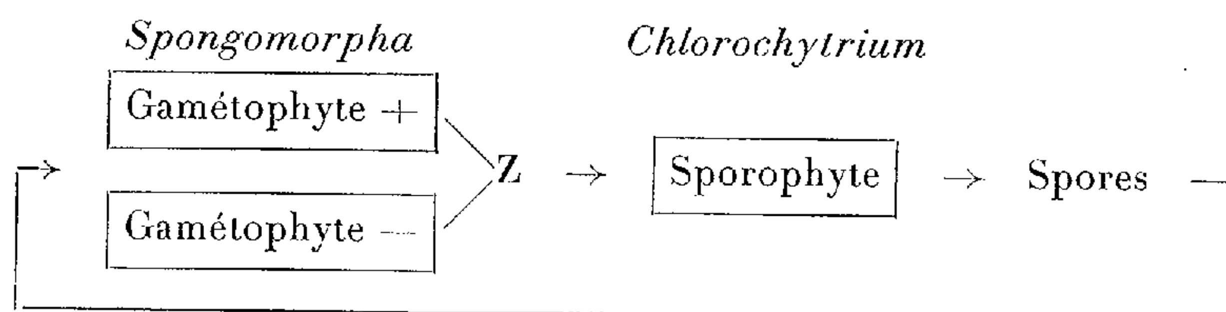
La mise en évidence du comportement de ces zygotes nous a permis de fermer le cycle de développement du *Spongomorpha lanosa*.

Au mois de janvier, alors que le *Spongomorpha* n'est pas encore apparu dans la nature, on trouve, à Roscoff, dans le tissu cortical du *Polyides*, surtout dans les anciennes frondes, des inclusions unicellulaires vertes. Elles mesurent 40 (70) × 80 (120) μ, sont dépourvues de stipe, mais présentent un épaississement membranaire à leur sommet, orienté vers l'extérieur. Leur structure cellulaire offre les mêmes caractéristiques que celle du *Spongomorpha*. Ces grosses cellules endophytes, qui se rencontrent également dans le *Dilsea carnosa*, correspondent tout à fait à l'Algue de l'Arctique décrite par F. R. Kjellman [4] sous le nom de *Chlorochytrium inclusum*. Cette Algue est bien différente des autres *Chlorochytrium* par sa structure cytologique et n'est pas une Clorococcale.

Nous avons isolé et mis en culture ces cellules; elles ne tardent pas à former de nombreuses spores dont l'ensemble constitue un tonnelet, repoussé vers le haut de la cellule par une volumineuse vacuole. Après leur émission, ces spores germent immédiatement en formant tout d'abord un massif cellulaire irrégulier et cloisonné, collé au substrat. C'est à partir de ce disque de cellules que s'édifient ensuite les rameaux dressés. Plus rarement les spores produisent des filaments rampants d'où naissent les rameaux dressés. Ce développement qui correspond à la formation du *protothalle* rappelle donc beaucoup celui des spores de l'*Acrosiphonia*. Mais tandis que l'appareil végétatif de celui-ci est formé de cellules *cénocytiques*, celles du *Spongomorpha* sont *uninucléées*.

Ces résultats permettent de conclure à l'existence d'un cycle de développement caractérisé par l'alternance hétéromorphe de générations entre le *Spongomorpha lanosa*, gamétophyte filamenteux ramifié, et son sporophyte coccoïde, unicellulaire et endophyte, le *Chlorochytrium inclusum*.

Ce cycle peut se résumer par le schéma suivant :



Quant au cycle nucléaire il est sans doute marqué par une méiose lors de la sporogénèse, car la formation de gamètes chez le *Spongomorpha* ne semble pas être accompagnée de méiose.

Avec l'*Urospora*, étudié par I. Jorde (5), et l'*Acrosiphonia* dont nous avons établi récemment le cycle de reproduction (6), le *Spongomorpha* constitue donc un groupe d'Algues suffisamment homogène pour justifier la création d'une famille naturelle indépendante du reste des Cladophoracées. Pour cette nouvelle famille nous proposons le nom d'Acrosiphoniacées (7).

Cette famille, qui comporte, par conséquent, les genres *Urospora*, *Spongomorpha* et *Acrosiphonia* se caractérise par l'existence de l'*alternance hétéromorphe* de *générations* avec formation, pour les gamétophytes, d'un *protothalle* typique; elle présente, de plus, un appareil plastidial du *type archéoplastidié* et possède, en outre, une paroi cellulaire dont l'infrastructure, étudiée par des spectres de diffraction de rayons X, ne montre qu'une faible organisation cristalline.

L'ensemble de ces caractères communs aux Acrosiphoniacées s'oppose à ceux de la famille des Cladophoracées avec laquelle la nouvelle famille des Acrosiphoniacées ne présente que des convergences morphologiques. Les Acrosiphoniacées se rapprochent beaucoup plus des Ulotrichales *sensu lato* que des Siphonocladales.

(1) Cultures conditionnées au laboratoire, dans une chambre isothermique (température, 10° C; éclairement, 2 000 lx; photopériode, 12-12).

(2) G. Thuret et E. Bornet, *Études phycologiques*, 1878, p. 75.

(3) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1251.

(4) F. R. Kjellman, *Vet. Akadem. Handl.*, 20, 1883, p. 320.

(5) I. Jorde, *Nyt Mag. Naturvidensk.*, 73, 1933, p. 1.

(6) S. Jónsson, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 835.

(7) Diagnose : *Acrosiphoniaceæ*, fam. nov. : Chlorophyceæ alternationem generationis heteromorpham ostendentes. *Gametophyta* filamentosa, simplicia vel ramosa, cellulis uni- vel plurinucleatis, chromatophoris parietalibus fenestratis, zoogametos biflagellatos, iso- vel anisogamicos emittentia. *Sporophyta* unicellularia et, in statu vegetativo, uninucleata (ad genera *Codiolum* aut *Chlorochytrium* pro parte adhuc referta); illa quidem zoosporas quadriflagellatas emittent.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la nature cytoplasmique des inclusions dites « vitellines » de l'oosphère du* Pinus Laricio (*var.* austriaca) *: étude en microscopie électronique.* Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'observation, en microscopie électronique, de coupes ultrafines d'oosphères du *Pinus Laricio*, montre que les « grains vitellins » sont formés par du cytoplasme et ses inclusions, et non par des dépôts intravacuolaires indépendants de la trame cytoplasmique fondamentale.

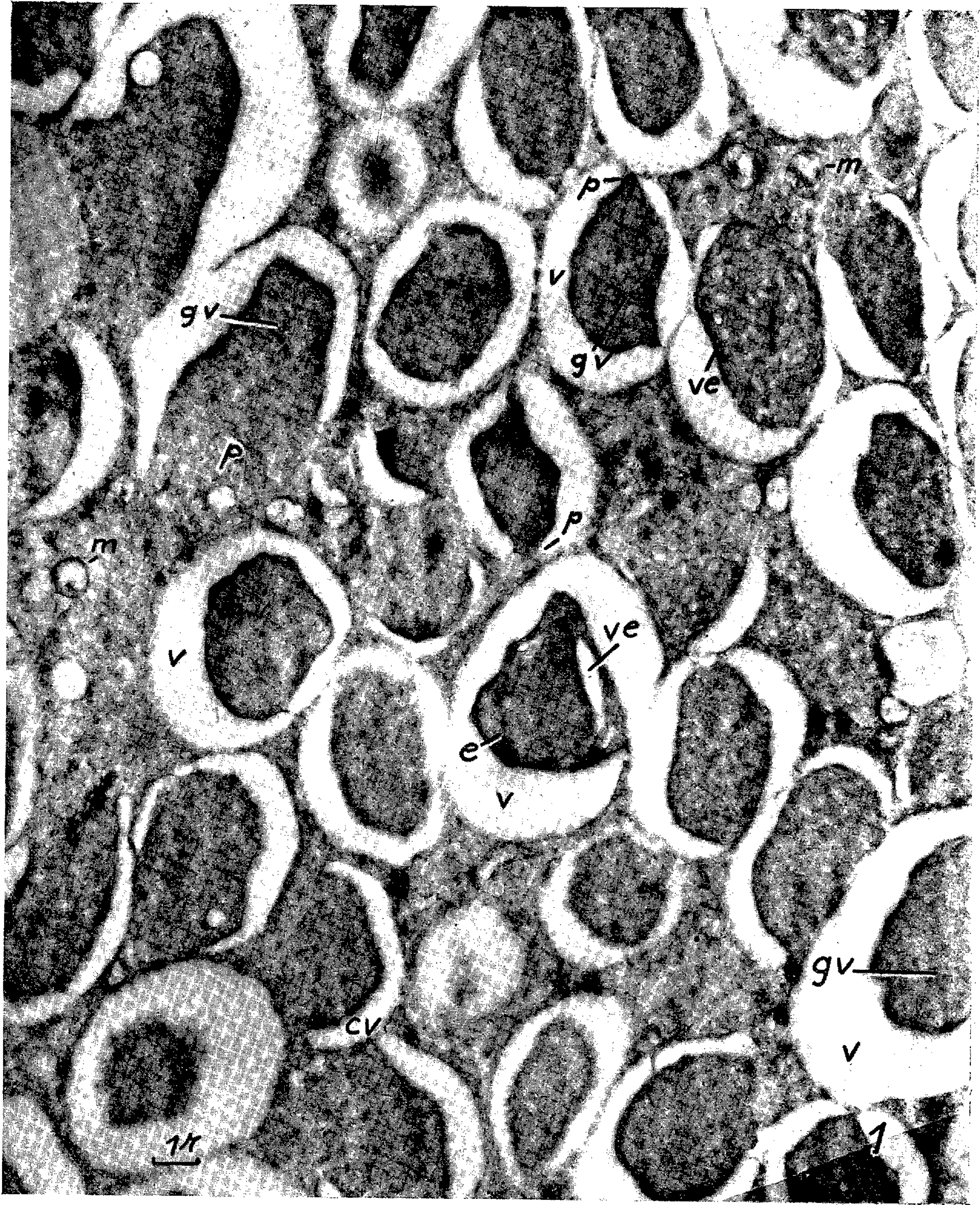
L'oosphère du *Pinus Laricio* est une volumineuse cellule ovoïde dont le grand axe peut mesurer jusqu'à 600 μ et le petit, jusqu'à 300 μ. Mis à part le noyau, qui est aussi de grande taille (100 μ de diamètre), le contenu de l'oosphère est classiquement présenté comme formé par un fin réseau cytoplasmique enserrant dans ses mailles d'abondantes inclusions de réserve, ou inclusions vitellines.

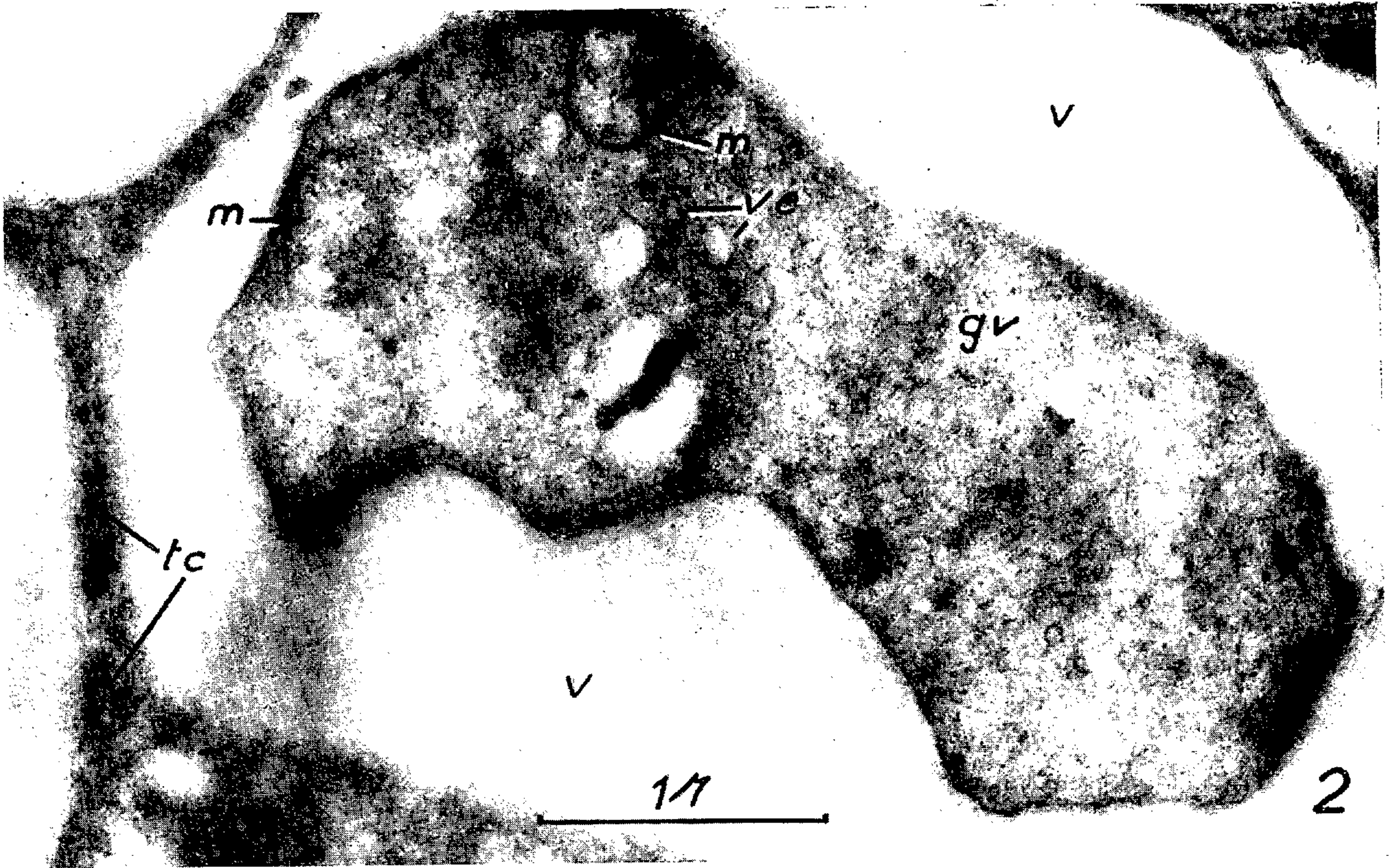
Ces inclusions ont des tailles diverses. On peut, cependant, en distinguer deux catégories essentielles : les unes, abondantes, sont de petits grains mesurant environ 4 μ de diamètre; les autres, moins nombreuses, sont des masses volumineuses pouvant atteindre 40 μ d'épaisseur. Ces dernières inclusions sont constituées, soit par une masse unique, soit par quelques sphérules pressées les unes contre les autres.

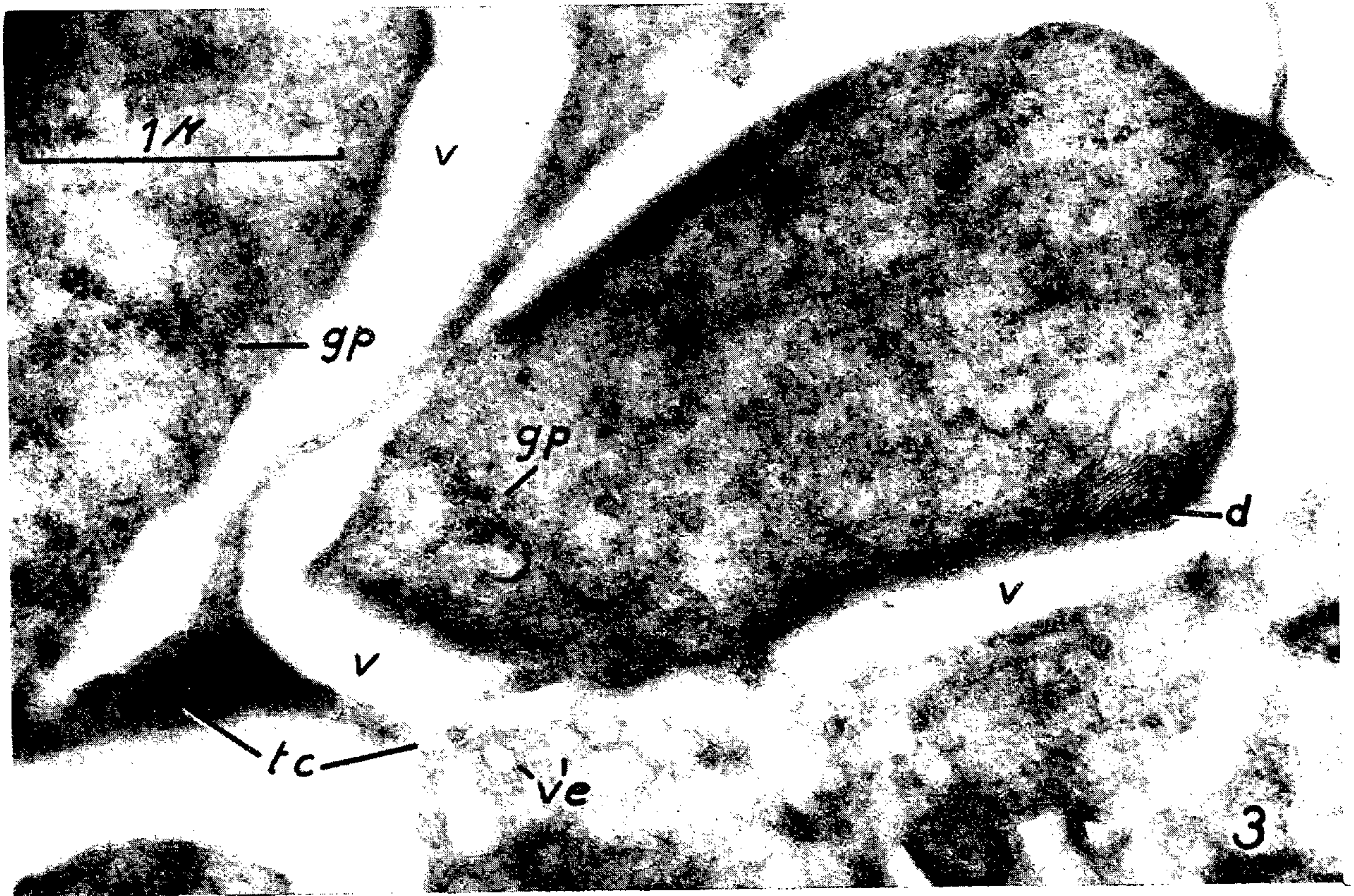
L'étude du développement du futur gamète femelle montre, qu'avant l'apparition du vitellus, le cytoplasme est constitué par un fin réticulum délimitant de très nombreuses vacuoles, dont les unes sont de petites dimensions, et les autres largement développées. L'élaboration du vitellus étant achevée, les grains vitellins, quelle que soit leur taille, occupent exactement l'emplacement de ces vacuoles, la trame cytoplasmique primitive demeurant encore parfaitement visible. La vitellogénèse, chez les Pins, apparaît donc comme une accumulation de substances dans les vacuoles du futur gamète ([1]).

L'examen, en microscopie électronique, du vitellus de l'oosphère mûre du *Pinus Laricio* (var. *austriaca*) permet de préciser la nature exacte de ces inclusions.

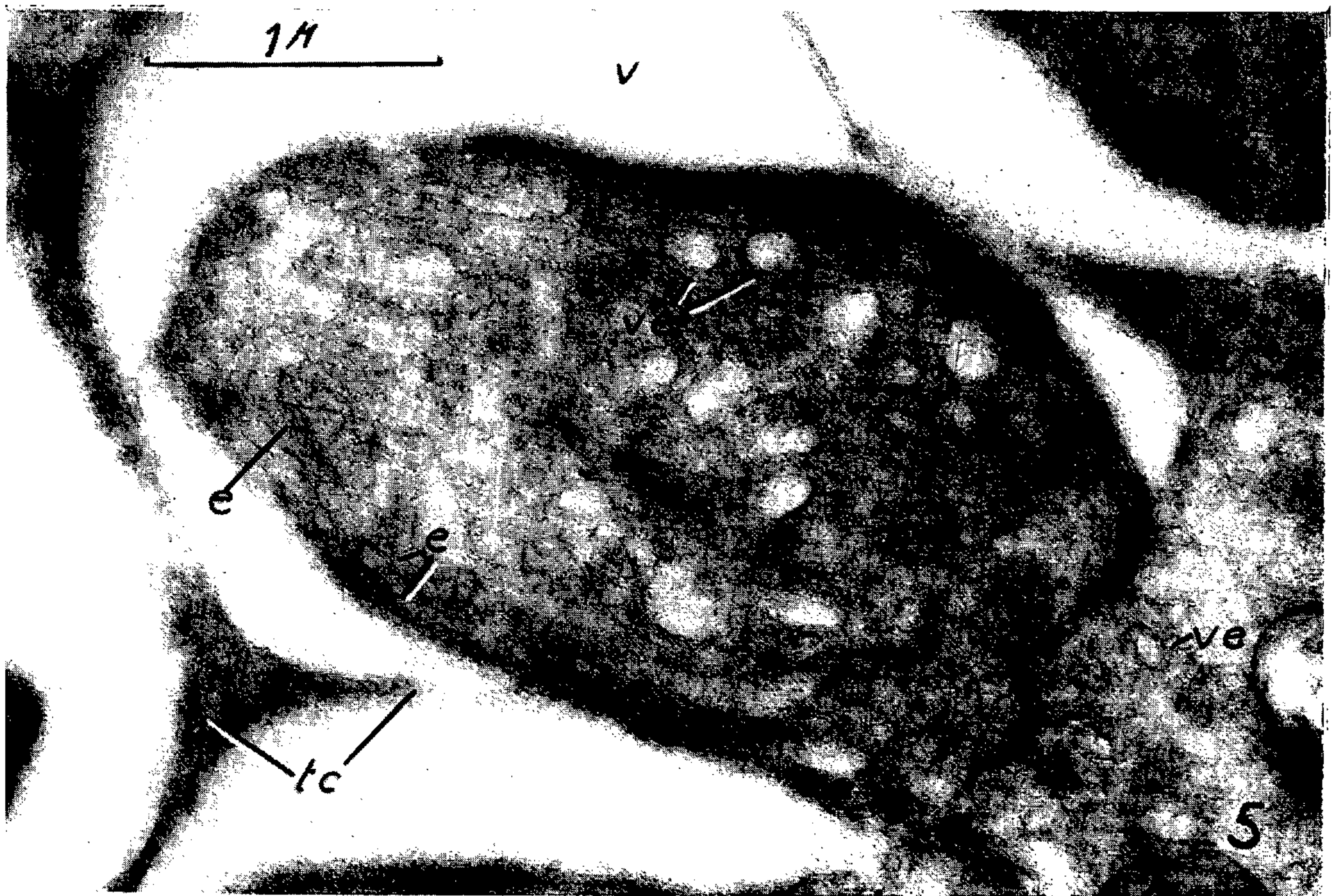
L'observation de coupes ultrafines, intéressant des portions d'oosphères chargées de petits grains vitellins, montre tout d'abord l'union de chacun d'eux au réseau cytoplasmique par un ou plusieurs pédoncules (*fig.* 1). Parfois, le pont qui relie un grain vitellin au cytoplasme est très large et, de ce fait, la vacuole primitive n'apparaît plus alors, sur la coupe, que sous la forme d'un étroit croissant (*fig.* 1). Quelle que soit sa largeur, la zone unissant le grain de vitellus au cytoplasme, assure une continuité parfaite entre le réseau cytoplasmique et la masse de cette inclusion.

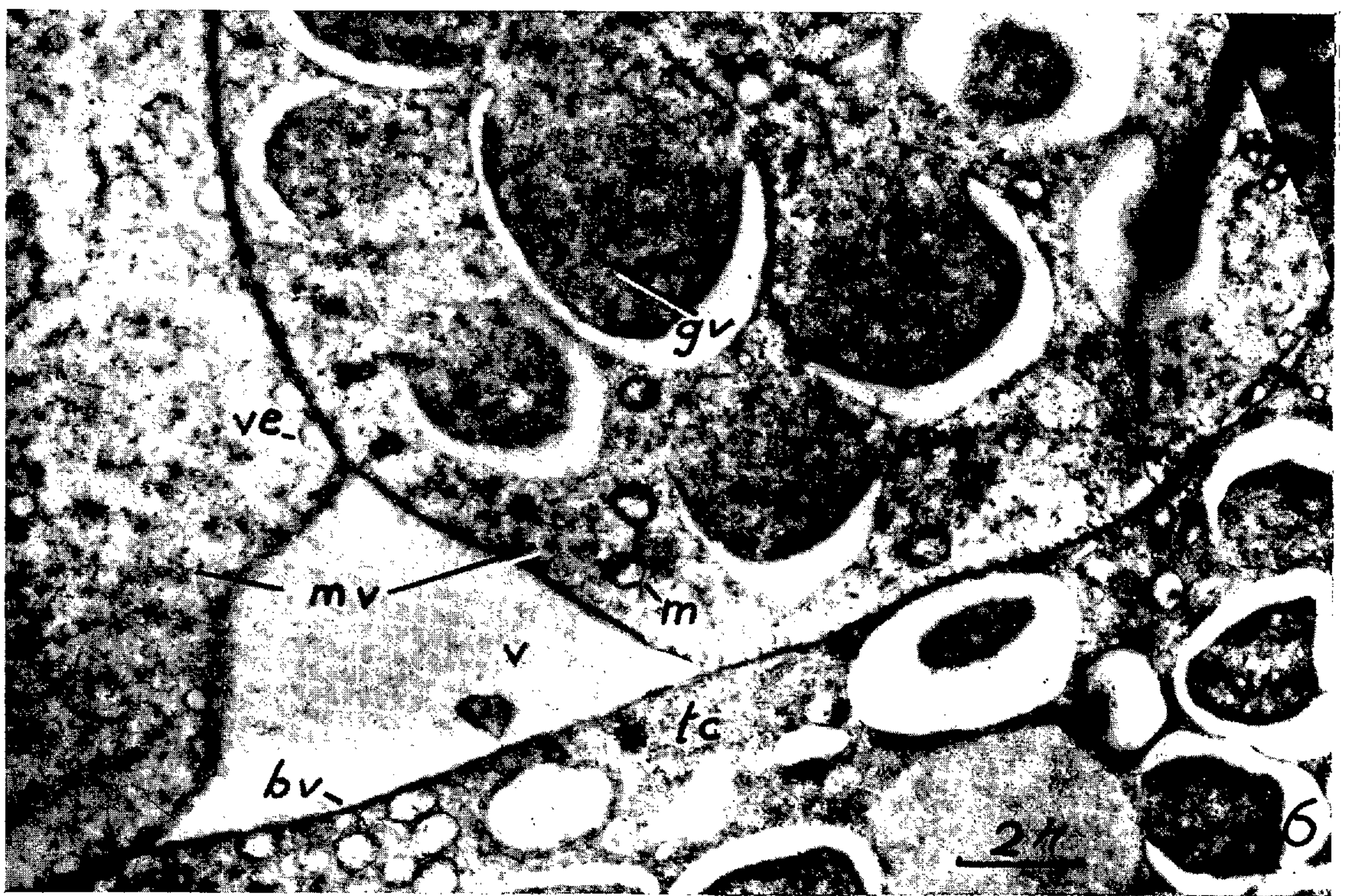

gv
p
m
v
p
v
gv
ve
-m
p
ve
e
v
gv
v
cv
1μ
1


m
ve
m
v
gv
tc
v
1μ
2


1μ
v
gp
gp
d
v
v
tc
ve
3


1μ
e
gv
v
tc
e
v
v
gv
m
e
e
v
gv
v
e
4


1μ
v
v
e
e
ve
tc
5


gv
ve
mv
m
v
tc
bv
2μ
6

L'observation de ces coupes fournit également des renseignements sur la matière fondamentale des grains et leurs inclusions. Finement granuleux, avec çà et là des amas de granulations osmiophiles assimilables aux grains de Palade (*fig.* 3), ces petits grains vitellins présentent donc une texture identique à celle du cytoplasme. On y distingue, en outre, les inclusions suivantes : 1° Des mitochondries reconnaissables par la double membrane qui les limite et leurs crêtes internes (*fig.* 2). Ces mitochondries sont cependant plus rares dans les grains vitellins que dans la trame cytoplasmique fondamentale; 2° Des dictyosomes définis par un empilement caractéristique de saccules dilatées en ampoules sur leurs bords (*fig.* 3); 3° Des inclusions assez fréquentes, comme dans le réseau cytoplasmique d'ailleurs, et qui sont constituées par des vésicules, à contenu clair, et limitées par une membrane simple (*fig.* 5). Il s'agit probablement de formations ergastoplasmiques; cependant une analyse de leur formation paraît nécessaire pour confirmer cette interprétation.

Explication des Figures.

Sections fines du protoplasme vitellin de l'oosphère du *Pinus Laricio*.

Fig. 1. — Portion d'oosphère présentant la trame cytoplasmique fondamentale et des petits grains vitellins. Observer les pédoncules (*p*) unissant les grains de vitellus au réseau cytoplasmique (× 7 900) (*cv*, croissant vacuolaire; *e*, ergastoplasme; *gv*, grain vitellin; *m*, mitochondrie; *p*, pédoncule; *v*, vacuole; *ve*, vésicule ergastoplasmique).

Fig. 2. — Petit grain vitellin contenant des mitochondries (*m*) et des vésicules d'origine ergastoplasmique (*ve*) (× 33 000) (*tc*, trame cytoplasmique; *v*, vacuole).

Fig. 3. — Dictyosome (*d*) et grains de Palade (*gp*) dans un grain vitellin (× 39 000) (*tc*, trame cytoplasmique; *v*, vacuole; *ve*, vésicule ergastoplasmique).

Fig. 4. — Ergastoplasme (*e*) et vacuoles (*v*) dans des petits grains vitellins. Les flèches indiquent les raccords entre les vacuoles et les tubules ergastoplasmiques (× 33 000).

Fig. 5. — Ergastoplasme (*e*) et vésicules ergastoplasmiques (*ve*) dans un petit grain vitellin (× 33 000).

Fig. 6. — Portion d'une grande vacuole (*v*) contenant des masses vitellines volumineuses (*mv*). Dans le bas de la figure, le bord de la vacuole (*bv*) sépare le cytoplasme fondamental (*tc*) des masses vitellines (*mv*). Observer dans ces dernières des petits grains vitellins (*gv*) (× 7 000).

Les petits grains vitellins sont généralement limités par une membrane simple se raccordant à celle de la vacuole primitive. Certains d'entre eux montrent, en outre, à leur périphérie, un, deux, ou parfois trois systèmes concentriques de doubles membranes pressés les uns contre les autres (l'écart entre deux systèmes successifs est de l'ordre de 0,06 μ) (*fig.* 4). Ces aspects sont tout à fait analogues à des profils de saccules ergastoplasmiques. Cette analogie est renforcée par la présence fréquente d'écartements de ces membranes, qui ménagent des espaces semblables à de jeunes vacuoles en formation (*fig.* 4). L'un des traits caractéristiques du cytoplasme de cette oosphère est, en effet, une forte tendance à produire des membranes ergastoplasmiques plus ou moins parallèles et des vacuoles qui en dérivent.

Le contenu vitellin des grandes vacuoles, qu'il soit constitué par une masse unique ou par plusieurs masses accolées, présente, lui aussi, une structure absolument identique à celle du cytoplasme (*fig.* 6). Les mitochondries, qu'on y observe, sont abondantes, autant que dans le réseau cytoplasmique fondamental. Enfin, dans ces gros boutons vitellins se trouvent des vacuoles de petites dimensions envahies elles-mêmes par de petits boutons vitellins absolument comparables aux petits grains du cytoplasme fondamental (*fig.* 6).

En conclusion, l'observation du contenu de l'oosphère du *Pinus Laricio* (var. *austriaca*), en microscopie électronique, montre que les grains dits « vitellus », occupant l'emplacement d'anciennes vacuoles, sont constitués par du *cytoplasme* en continuité parfaite avec la trame cytoplasmique fondamentale, et non par un dépôt intravacuolaire indépendant de cette trame. Dans ces conditions le problème de la « vitellogénèse » chez les Pins se trouve donc posé de nouveau. Par ailleurs, l'une des conséquences remarquables de ces faits est de constater que l'oosphère a été l'objet d'une synthèse particulièrement intense de cytoplasme, vivant, alors que la destinée de cette matière vivante sera, après la fécondation, d'être lysée puis utilisée, comme une simple substance de réserve, par les embryons.

(*) Séance du 2 mars 1959.

([1]) G. MANGENOT, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 364.

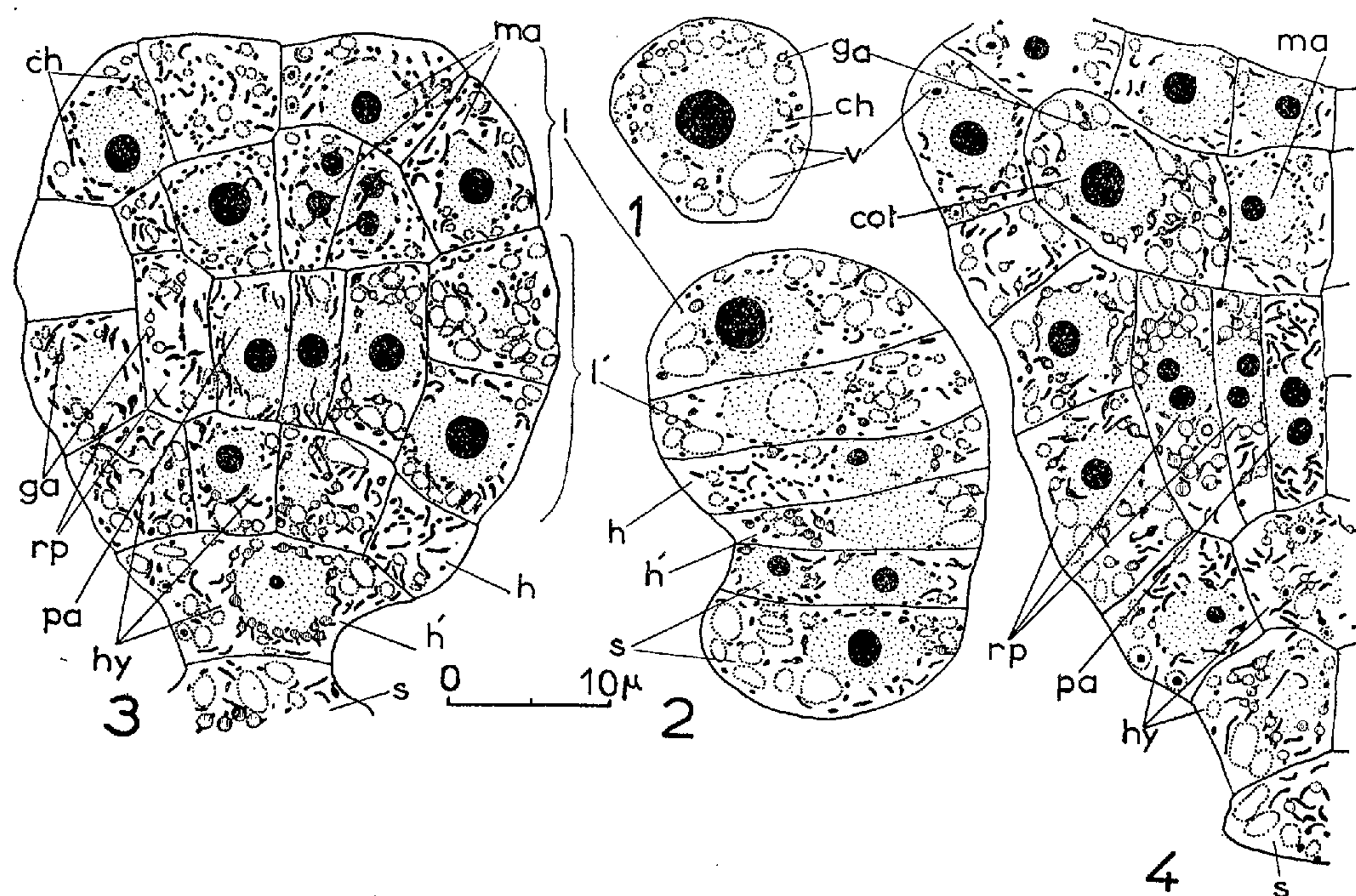
(*Laboratoires de Botanique de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude cytologique du développement de l'embryon de* Drosera rotundifolia *L. : ontogenèse des méristèmes primaires.* Note de Mme **ANNA FAVARD**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'embryogenèse de *D. rotundifolia* est caractérisée par une amylogenèse intense et précoce qui n'épargne qu'un petit méristème apical et un prodesmogène axial, mis ainsi en évidence dès avant l'initiation des cotylédons, après le stade sphérique homogène. La substance nucléolaire régresse simultanément dans l'ensemble de l'embryon.

La genèse des méristèmes apicaux chez l'embryon, ou plus tard à la germination, n'est souvent envisagée par les auteurs que d'un point de vue schématique : mise en place des « initiales » et des « histogènes »; on ne recherche pas alors leur activité réelle, puisqu'on n'étudie pas l'évolution des structures cellulaires si importantes pour connaître cette activité. Les recherches relatives aux Drosera sont de ce type ([1]), aussi avons-nous tenté déjà de les préciser par une étude cytologique ([2]). Nous avons montré ([2]) que, chez la *D. rotundifolia*, le méristème radiculaire naît à la germination,

par dédifférenciation à la base de l'hypocotyle. Le méristème de la coiffe se développe plus tardivement à partir des cellules centrales de l'hypophyse, jusqu'alors inactives. L'étude cytologique de l'embryogenèse de *Drosera* va maintenant nous permettre de suivre la genèse du méristème apical. C'est dans le même ordre d'idées que P. Rondet a publié deux Notes sur *Lens culinaris* ([3]).



Embryogenèse de la *Drosera rotundifolia*.
(Coupes axiales longitudinales. Regaud. Mac Manus. Hématoxyline.)

Fig. 1. — Œuf fécondé. Très gros nucléole, petits leucoplastes amylifères *ga*.

Fig. 2. — Proembryon allongé. Cellules supérieures ($l + l'$) à très gros nucléoles. Cellules basales ($h + h' + s$) à nucléoles plus petits.

Fig. 3. — Embryon aplati. Début différenciation périphérique (amylogenèse) mettant en évidence le méristème apical *ma* et le prodesmogène axial *pa* au-dessus d'une hypophyse *hy* à nombreux amyloplastes *ga*.

Fig. 4. — Initiation des cotylédons (cot.). Cellules mères à vacuoles moins petites et amyloplastes.

1. L'œuf fécondé présente un cytoplasme assez dense avec de petites vacuoles dont une plus grande située vers le micropyle (*fig.* 1). Le chondriome y est formé de mitochondries granuleuses et de bâtonnets, mais on y rencontre également des amyloplastes minuscules, mis en évidence par la méthode de Mac Manus, contrôlée par l'iodure de potassium. La segmentation qui suit est assez lente : les cellules du proembryon allongé possèdent encore des amyloplastes autour d'un noyau volumineux, à gros nucléole (diamètre nucléolaire allant jusqu'à 3,5 μ) (*fig.* 2).

2. Mais lorsque la prolifération s'accélère dans la partie supérieure, les amyloplastes régressent et ne demeurent guère que dans la partie basale du proembryon. De sorte que, dans le proembryon sphérique, la partie renflée est homogène, avec un chondriome fin et de petites vacuoles. Les noyaux ont gardé de gros nucléoles (3 à 3,5 μ) (*fig.* 5). La partie basale ou hypophyse où les divisions restent peu nombreuses, montre des nucléoles plus petits (1,5 à 2,5 μ) et une tendance à l'amylogenèse qui se prolongera par la suite.

3. Au stade suivant qui aboutit à l'embryon aplati (*fig.* 3), la différenciation commence dans la partie moyenne de l'embryon (*l'*). Une assise externe, à divisions uniquement anticlines, recouvre déjà l'embryon. La partie

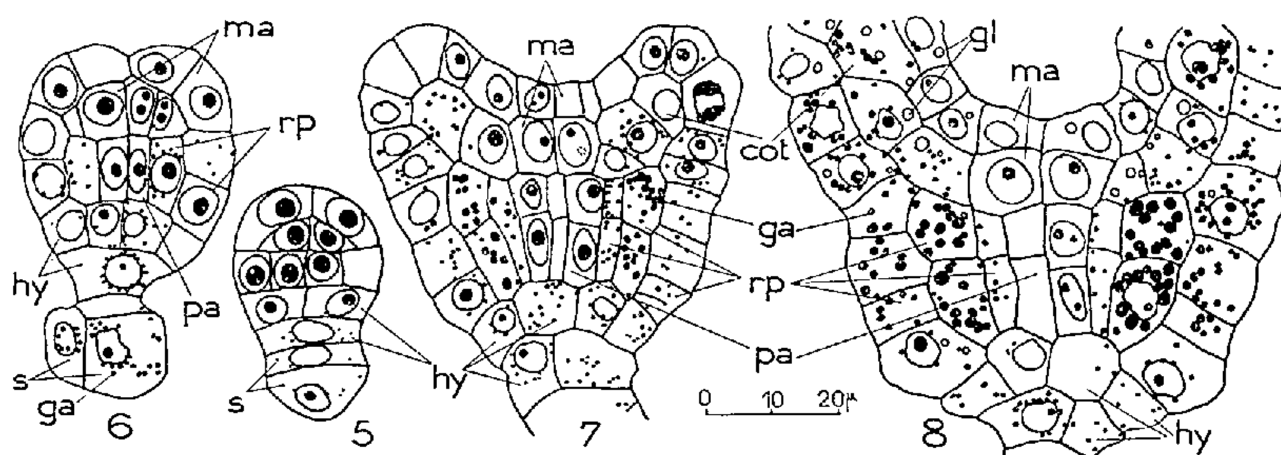


Fig. 5, 6, 7 et 8. — Comparaison de la taille des nucléoles ainsi que des grains d'amidon *ga* formés dans les chondriocontes, depuis le stade sphérique homogène (*fig.* 5) jusqu'au stade de prématuration, avec de gros globoïdes *gl* déjà dans les vacuoles (*fig.* 8); stade aplati (*fig.* 6); primordiums cotylédonaires (*fig.* 7). Régression nette du volume nucléolaire, amylogenèse allant s'intensifiant. *ma*, méristème apical; *rp*, région périphérique amylogène; *ch*, chondriosomes; *v*, vacuoles.

moyenne de l'embryon ébauche alors un axe, réduit à une hauteur de cellules. Celles-ci se sont allongées, leurs vacuoles ont grandi, les chondriocontes sont devenus plus nombreux que les mitochondries. En même temps, l'amylogenèse reprend dans la partie périphérique. Ces caractères s'accentuant aux stades suivants, on pourra reconnaître plus nettement dans l'hypocotyle : une région périphérique amylogène (dermatogène et périblème des auteurs), autour d'un prodesmogène axial, réduit à quatre cellules (plérome). C'est au sein de ce dernier que naîtra le procambium à la germination. La différenciation commençante épargne le petit méristème apical, pourvu de deux assises, et qui conserve les caractères méristématiques précédents : de gros noyaux, un appareil vacuolaire réduit, un chondriome fin.

4. Peu après (*fig.* 4), l'amylogenèse gagne deux côtés opposés du méristème apical. Là, dans les cellules élargies de la deuxième assise, des divisions périclines initient les cotylédons. Cependant, les initiums puis les primordiums des cotylédons ne sont pas le siège d'une dédifférenciation intense. Si leurs cellules ont des noyaux à nucléoles assez gros (2 à 2,8 μ),

par contre, elles possèdent un système vacuolaire développé et des amyloplastes très actifs (*fig.* 7 et 8). Aucun procambrium n'apparaît dans le prodesmogène ou dans les cotylédons. Le méristème apical reste réduit à deux rangées de cellules. Bien que peu actives, elles conservent de très petites vacuoles et un chondriome fin. Les noyaux de la deuxième assise sont très gros, occupant toute la cellule. Par contre les nucléoles sont relativement petits (1,8 à 2 μ).

Avec la surrection des cotylédons, l'organisation de l'embryon arrive à son terme. L'embryon ne comporte plus guère qu'une croissance cotylédonaire et hypocotylaire et aucune initiation foliaire n'a lieu. Des grains d'aleurone se forment déjà dans les vacuoles.

En résumé, on assiste très tôt chez la *Drosera*, après le stade du proembryon sphérique, à une différenciation précoce des cellules de l'embryon, qui n'épargne que quelques cellules apicales, et dans une moindre mesure, les cellules prodesmogéniques axiales. Elle s'accompagne *d'une régression généralisée de la matière nucléolaire dans les noyaux*. Ceci correspond à ce qui se passe dans *Lens culinaris* [3]. Cette régression générale (diamètre nucléolaire allant jusqu'à 1 à 1,8 μ) ne trouve d'exception que dans une légère augmentation du diamètre nucléolaire, soit lors de l'initiation cotylédonnaire, soit lors de la croissance de l'hypocotyle (2 à 2,5 μ).

(1) TARAS BAI V. PATANKAS, *Ind. Acad. Sc.*, 43, 1956, p. 161 (*cf.* Bibliographie).
(2) A. FAVARD, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 78; 241, 1955, p. 97.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1957, p. 1947; 246, 1958, p. 2396.

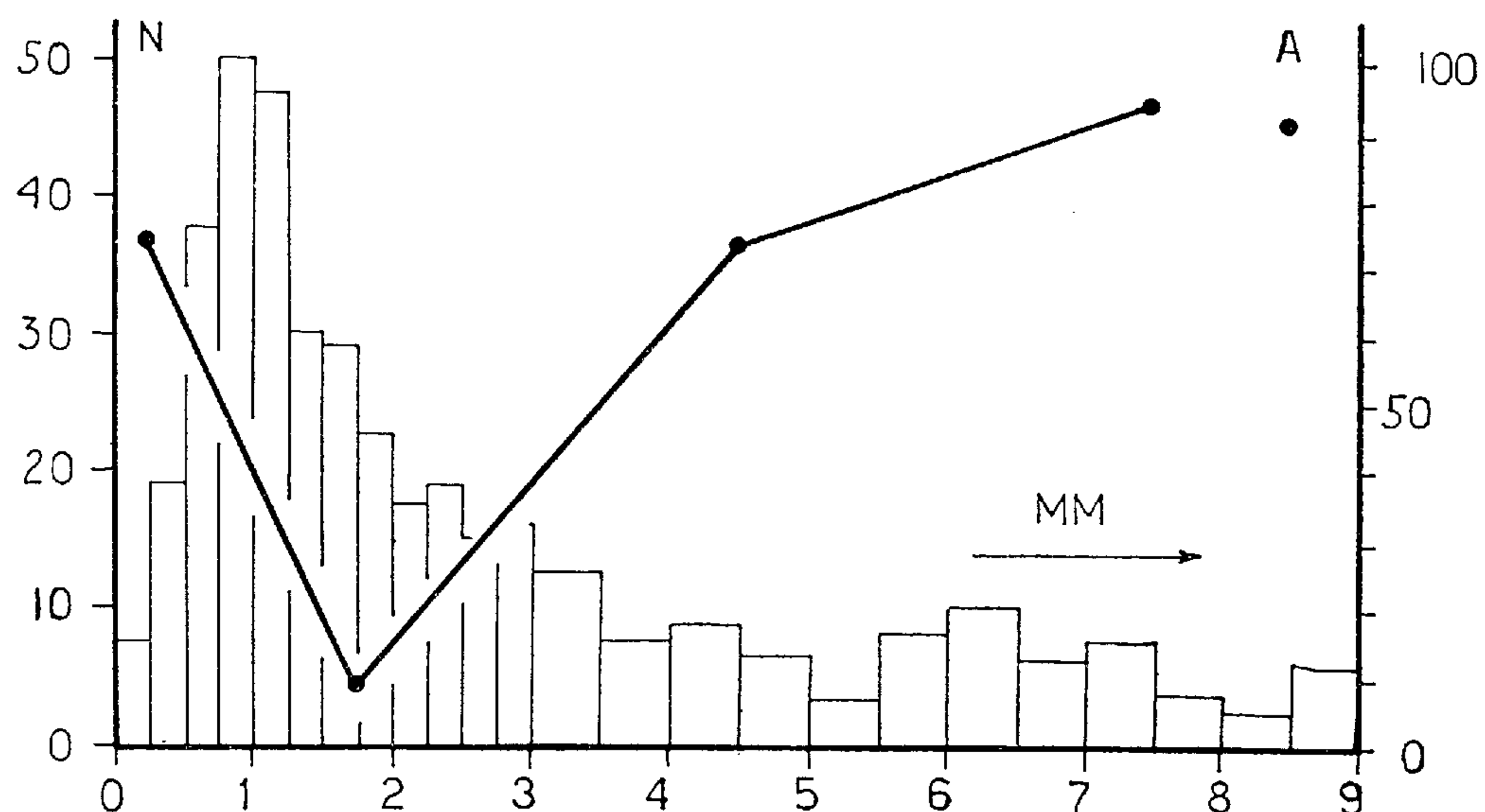
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Activité auxines-oxydasique et expression cellulaire.* Note de M. **PAUL-ÉMILE PILET**, présentée par M. Raoul Combes.

Pour rendre compte de l'activité auxines-oxydasique, il est indispensable d'exprimer l'amplitude de la destruction, par voie enzymatique, de l'acide β-indolacétique (ABIA) en fonction d'une grandeur directement mesurable [1]. Généralement, on a pris l'habitude de rapporter la quantité d'ABIA dégradé par unité de poids frais ou mieux par unité d'azote protéique [2]. Il pouvait être intéressant d'exprimer l'activité auxines-oxydasique en termes de cellules, comme l'avait fait par exemple Jensen [3] pour l'activité peroxydasique.

Nos recherches portant essentiellement sur l'analyse des propriétés biochimiques des auxines-oxydases de racines, il fallait chercher une technique qui permette de dénombrer relativement facilement les cellules radiculaires. A ce sujet diverses méthodes ont été proposées parmi lesquelles

il convient de mentionner les techniques de mesure directe par hémocytométrie de Brown et Rickless ([4]) et d'Erickson et Goddard ([5]).

Nous avons mis au point une méthode un peu différente qui consiste à compter les cellules dans des coupes longitudinales axiales de racines, puis en utilisant certaines formules de volume de corps solides, d'établir par le calcul, le nombre total des cellules dans les fragments considérés.



Relation entre le nombre des cellules et l'activité auxines-oxydasique rapportée en termes de cellules pour des racines du *Lens*.
N, nombre de cellules par fragment (250 et 500 μ) à multiplier par 10^3;
A, activité enzymatique en microgrammes d'ABIA détruit en 60 mn par 10^8 cellules.
Les distances, en millimètres, sont comptées à partir de la pointe de la racine.

Nous avions tout d'abord assimilé les sections étudiées à des cylindres élémentaires ([6]), mais si ce procédé était plus rapide, il était évidemment moins précis. Nous avons alors repris systématiquement cette technique en utilisant des formules plus compliquées et mieux en accord avec la forme des fragments utilisés.

100 racines environ, mesurant exactement 18 mm de long, sont fixées par le liquide de Navaschin (acide chromique 1 %, 10 ml; formaline 16 %, 4 ml; acide acétique glacial, 1 ml). Puis après déshydratation et éclaircissement, on procède à l'inclusion dans de la paraffine. On découpe ensuite les blocs en coupes de 15 μ d'épaisseur de façon à obtenir des sections longitudinales de racines. Après dessin à la chambre claire, on compte les cellules réparties le long de l'axe et celles qui s'étalent radialement. Nous avons examiné environ 60 sections axiales et les chiffres sont toujours les moyennes de 180 déterminations.

Pour les calculs, nous avons considéré trois régions distinctes :

1° *Zone de* 0,00 *à* 0,25 mm (compté à partir de l'extrême pointe de la racine) que nous avons assimilée à un segment sphérique à une base dont la hauteur est de 250 μ. Si nous appelons N_a le nombre des cellules comptées

le long de l'axe et N_b celui des cellules radiales, le nombre total des cellules de cette section sera donné par la formule

$$N = \frac{1}{6}\pi N_a^3 + \frac{1}{2}\pi N_a N_b^2. \quad (1)$$

2° *Zones de* 0,25 *à* 3,00 mm qu'on peut considérer comme un ensemble de segments sphériques à deux bases dont la hauteur est égale chaque fois à 250 μ. Si nous appelons N_a le nombre de cellules comptées le long de l'axe, N_{b1} et N_{b2} le nombre de cellules radiales des deux bases, le nombre total des cellules de cette série de 11 sections sera donné par la formule

$$N = \frac{1}{6}\pi N_a^3 + \frac{1}{2}\pi N_a (N_{b1}^2 + N_{b2}^2). \quad (2)$$

3° *Zones de* 3,00 *à* 9,00 mm qu'on peut prendre comme une succession de troncs de cônes dont la hauteur individuelle est égale à 500 μ. Si l'on utilise les mêmes symboles que précédemment, le nombre total des cellules de chaque section sera donné par la formule

$$N = \frac{1}{3}\pi N_a (N_{b1}^2 + N_{b2}^2 + N_{b1}.N_{b2}). \quad (3)$$

Cette méthode présente un certain nombre d'inconvénients, en particulier celui d'assimiler les cellules de chaque section à des éléments de même taille; mais comparativement à celles qui utilisent l'hémocytomètre, elle offre l'avantage d'être plus rapide et elle permet d'éviter les dégâts cellulaires (d'où difficulté de comptage) qu'entraîne la macération des segments.

Les valeurs obtenues sont conformes à celles des autres auteurs, elles montrent que la densité des cellules est nettement plus forte au niveau du méristème qu'ailleurs. Le gradient cellulaire étant désormais établi, il était possible d'exprimer l'activité auxines-oxydasique en fonction des cellules, connaissant cette activité enzymatique pour un nombre déterminé de fragments.

Ainsi qu'on peut le voir dans la figure, l'activité est relativement forte au niveau de l'extrême pointe (coiffe), elle décroît sensiblement dans la région sous-apicale (méristème) et augmente à nouveau vers la base des racines.

Mais ce mode d'expression de l'activité auxines-oxydasique n'est pas à l'abri de toute critique. Nous supposons dans ces calculs, que toutes les cellules sont caractérisées par un système enzymatique équivalent, ce qui évidemment est loin d'être le cas. Mais quelles que soient les grandeurs de référence, des difficultés du même ordre se présentent, c'est pourquoi il est indispensable de comparer toujours un processus biochimique en fonction de plusieurs critères d'expression.

Ces données complémentaires, qui font l'objet de cette Note, confirment nos observations rapportées à l'aide d'autres moyens de référence concernant les relations entre la sénescence cellulaire et la destruction *in vitro* de l'ABIA ([8]).

(1) P. M. Ray, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 9, 1958, p. 81.
(2) P. E. Pilet, *Rev. Gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.
(3) W. A. Jensen, *Plant. Physiol.*, 30, 1955, p. 426.
(4) R. Brown et P. Rickless, *Proc. Roy. Soc.* (B), 136, 1949, p. 110.
(5) R. O. Erickson et D. R. Goddard, *Growth Symp.*, 10, 1951, p. 89.
(6) P. E. Pilet et S. Meylan, *Bull. Soc. Bot. Suisse*, 63, 1953, p. 430.
(7) P. E. Pilet et A. W. Galston, *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 888; P. E. Pilet, *Exper.*, 13, 1957, p. 35.
(8) P. E. Pilet, *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 66, 1957, p. 473.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE — *Action opposée du froid et de la lumière sur la croissance des conidiophores de* Monilia fructicola. Note de M. **Stephan Jerebzoff**, tranmise par M. Henri Gaussen.

A l'obscurité, les basses températures prolongent la croissance des conidiophores de *Monilia fructicola* et augmentent fortement leur hauteur. L'éclairement (même de courte durée : 1 h) fourni aux cultures avant l'application du froid, ou au cours des deux jours qui la suivent, inhibe totalement ou partiellement ladite croissance prolongée.

J'ai antérieurement étudié ([1]) l'action des facteurs éclairement et obscurité sur la croissance des conidiophores fertiles de *Monilia fructicola* Wint. (Rehm) et établi que la lumière, à la température de 25° C, accélère la croissance de ces organes. Au cours des présentes investigations, j'ai voulu connaître comment l'organisme réagit à ces mêmes facteurs, aux basses températures.

Le champignon était cultivé dans des tubes en pyrex de 20 mm contenant 20 ml d'un milieu renfermant par litre : urée, 2 g; $SO_4Mg \cdot 7\, H_2O$, 0,250 g; KH_2PO_4, 5 g; extrait de levure « Difco », 5 g; glucose, 30 g; gélose, 17 g. Après inoculation des conidies, toutes les cultures étaient maintenues à la température de 25° C pendant les sept premiers jours. La moitié d'entre elles était gardée à l'obscurité complète, l'autre moitié soumise à un éclairement continu de 250 lx. Du 8e au 16e jour, toutes les cultures étaient conservées à l'obscurité et réparties comme suit : chacun des deux lots précités était à son tour divisé en deux autres lots, l'un placé à la température de 25° C, l'autre à la température de 5° C. Pour plus de clarté, les conditions expérimentales de ces quatre séries (I à IV) sont groupées dans le graphique ci-après.

Je n'insisterai pas sur les particularités de la croissance des cultures

au cours des sept premiers jours d'expérimentation. Je dirai seulement que, comme dans des expériences antérieures, les conidiophores fertiles restaient courts à l'obscurité tandis que sous l'action de l'éclairement ils devenaient environ trois fois plus longs. Quelques précisions sur le comportement des cultures sont nécessaires après cette date.

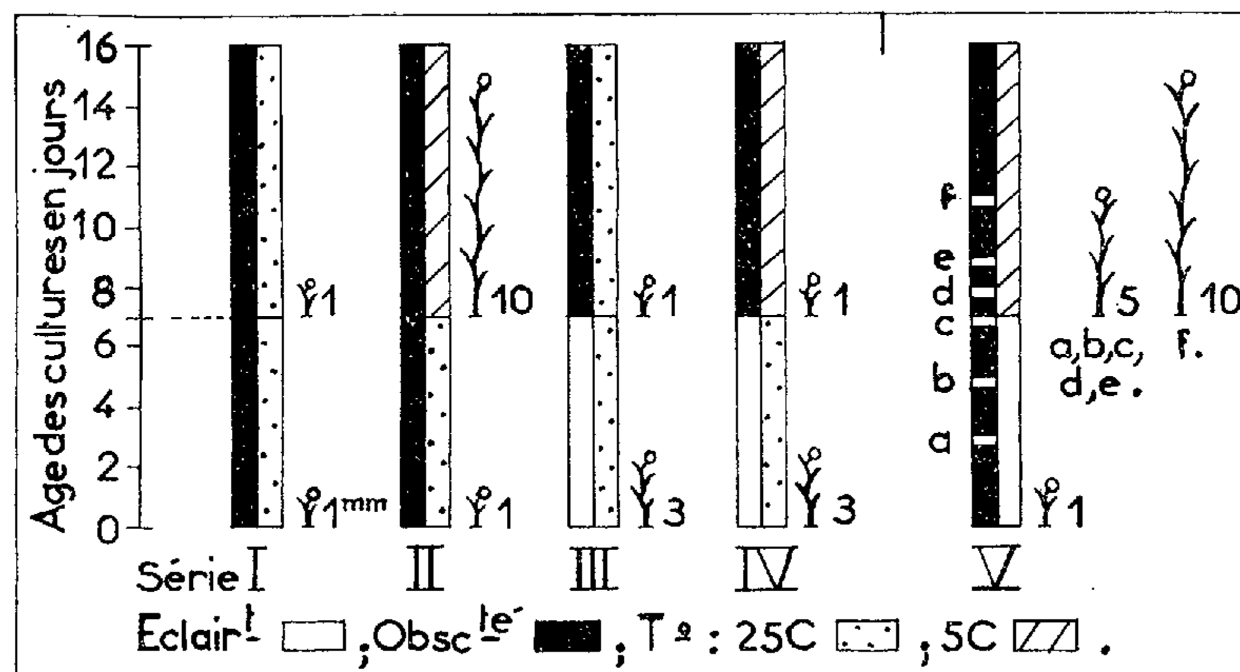


Fig. 1. — Action de différentes conditions d'éclairement et de température sur la croissance en hauteur, en millimètres, des conidiophores de *M. fructicola* formés du 1er au 7e jour et à partir du 8e jour de croissance des cultures. La figure de la série V schématise le comportement de six lots de cultures (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*) ne différant entre eux que par le moment d'application d'une photopériode de 1 h.

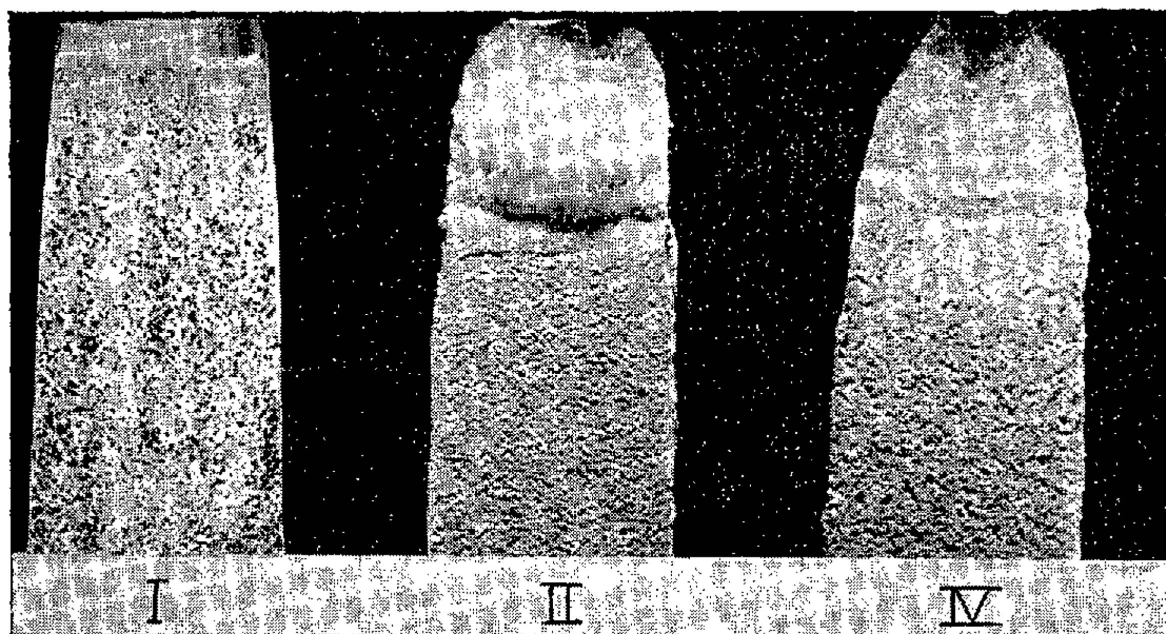


Fig. 2. — Aspect des cultures de *M. fructicola* développées à l'obscurité à 25° C (I), à l'obscurité et à la température de 25° C, puis de 5° C (II), et enfin, en éclairement continu à la température de 25° C, puis à l'obscurité à la température de 5° C (IV).

La vitesse de croissance en surface de l'organisme, sous l'action des bases températures, était fortement diminuée par rapport à celle des cultures qui poussaient pendant le même temps à 25° C. Mais lorsqu'on envisage la relation : basses températures et croissance en hauteur des hyphes mycéliennes, des faits nouveaux apparaissent. Chez les cultures maintenues à l'obscurité, du début à la fin de l'expérience, la durée de la

croissance des conidiophores (et par là, leur longueur finale) était fortement accrue sous l'action des basses températures. Dans ce cas également, les conidiophores étaient constitués de segments, pour la plupart fortement allongés (longueur moyenne du plus grand nombre de segments : 90 μ), pourvus de rares conidies (série II). Par contre, chaque fois que les cultures étaient éclairées avant d'être soumises à l'action du froid, cette croissance complémentaire était annulée et les segments des conidiophores ne dépassaient pas en moyenne 30 μ; par ailleurs, l'organisme sporulait abondamment (série IV). Il faut noter que ce même éclairement était sans effet propre sur la croissance des conidiophores des cultures qui, transportées après le 7ᵉ jour à l'obscurité, continuaient à pousser à 25° C (série III).

Il ressort des faits ci-dessus et d'autres complémentaires, que le froid prolonge la croissance des conidiophores nés à l'obscurité et que l'éclairement continu, fourni à l'organisme avant l'action du froid, annule ce phénomène. Les représentations schématiques (à droite de chaque figure indiquant les conditions de culture) font ressortir les faits essentiels; le chiffre qui accompagne chacune d'elles indique la hauteur moyenne, en millimètres, des conidiophores en fin d'expérience. La photo montre les cas les plus caractéristiques : I, II et IV.

Afin de préciser la sensibilité de l'organisme à la durée de l'éclairement et selon le moment de son application, des photopériodes de 1 h ont été fournies, soit avant, soit pendant l'action du froid. Au cours de ces expériences, un lot de dix cultures était éclairé le 3ᵉ jour après l'ensemencement (*a*), d'autres les 5ᵉ (*b*), 7ᵉ (*c*), 8ᵉ (*d*), 9ᵉ (*e*) et le dernier lot, le 11ᵉ jour (*f*). L'éclairement de 1 h appliqué à chacune des cinq premières dates diminuait en fin d'expérience, d'environ 50 %, l'action favorable du froid sur la croissance des conidiophores. Chaque fois que la même photopériode était donnée le 11ᵉ jour, il n'y avait pas d'inhibition de l'effet positif du froid sur la croissance de ces organes.

Cette dernière expérimentation montre que l'action d'un éclairement de courte durée, fourni même plusieurs jours avant le début de la période de froid, entrave les processus qui prolongent la croissance des conidiophores aux basses températures. Elle montre également que si l'organisme subit suffisamment longtemps l'action du froid (plus de deux jours), les processus en question se poursuivent normalement, même si par la suite, les cultures reçoivent une photopériode de 1 h. La présentation V groupe les conditions expérimentales des six dernières séries de cultures et schématise les résultats obtenus.

En conclusion, il a été établi chez *M. fructicola* que :

a. les basses températures favorisent et prolongent la croissance en

hauteur des conidiophores qui naissent à l'obscurité, ainsi que l'allongement de leurs cellules, mais réduisent fortement la sporulation;

b. un éclairement continu, ou une courte photopériode, fourni avant ou au début de la période de froid, supprime l'action positive des basses températures ou la diminue d'environ 50 %.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1059.

PROTISTOLOGIE. — *Les* Lubetiella *nov. gen., Ciliés endoparasites des Vers* Megascolecidæ *sont la preuve de l'origine trichostomienne de certains Infusoires astomes.* Note (*) de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

La présence d'une sorte de ciliature péristomienne différenciée à la partie antérieure des Ciliés endoparasites du tube digestif des *Megascolecidæ*, et de même type que celle des Trichostomes, représente le premier indice connu, vraiment démonstratif, sur l'origine de certains Infusoires astomes à faciès anoplophryen. Elle repose le problème de l'origine d'autres groupes d'astomes.

Différentes espèces d'Oligochètes *Megascolecidæ*, vivant à l'île Maurice et appartenant aux genres *Pheretima* et *Dichogaster*, hébergent fréquemment dans leur intestin une abondante faune de Ciliés. Nous ne voulons, ici, attirer l'attention que sur certains d'entre eux.

Ces derniers ont un corps de contour ovalaire, arrondi à l'extrémité antérieure, plus ou moins effilé à l'extrémité postérieure, mesurant, dans l'ensemble, 110 à 150 μ de longueur pour 50 à 70 μ de largeur, et revêtu d'une ciliature dense constituée de 100 à 150 cinéties méridiennes serrées. Leur forme est aplatie selon deux faces principales, dont l'une, ventro-latérale droite, est déprimée dans sa partie antérieure en une concavité plus ou moins marquée et plus ou moins étendue suivant les espèces. Le macronucléus, allongé, plat et axial, étalé sur toute la longueur de la cellule, est flanqué de 15 à 20 vacuoles contractiles et d'un micronucleus petit, sphérique, toujours nettement visible. Le cytoplasme transparent, chargé de globules graisseux, contient un abondant chondriome sous-ectoplasmique. Aucun cytostome n'est observable sur le vif (*fig.* 1).

Tous ces caractères sont ceux des *Anoplophrya*, Ciliés astomes endoparasites communs du tube digestif des *Lumbricidæ* dont ils évoquent immédiatement la silhouette et dans lesquels on les classerait à première vue.

Nous en faisons néanmoins les représentants d'un genre nouveau : *Lubetiella* (1), car un examen attentif de la zone de raccord des stries à l'apex de la cellule, pratiqué tant *in vivo* que sur des imprégnations argentiques, montre, là, l'existence d'une particularité d'importance capitale :

la présence d'une sorte de ciliature péristomienne, plus ou moins bien différenciée selon les espèces. Toutes les cinéties, en effet, viennent en regard les unes des autres à la partie antérieure de la cellule suivant deux systèmes sécants dissymétriques et en dessinant une ligne de rencontre

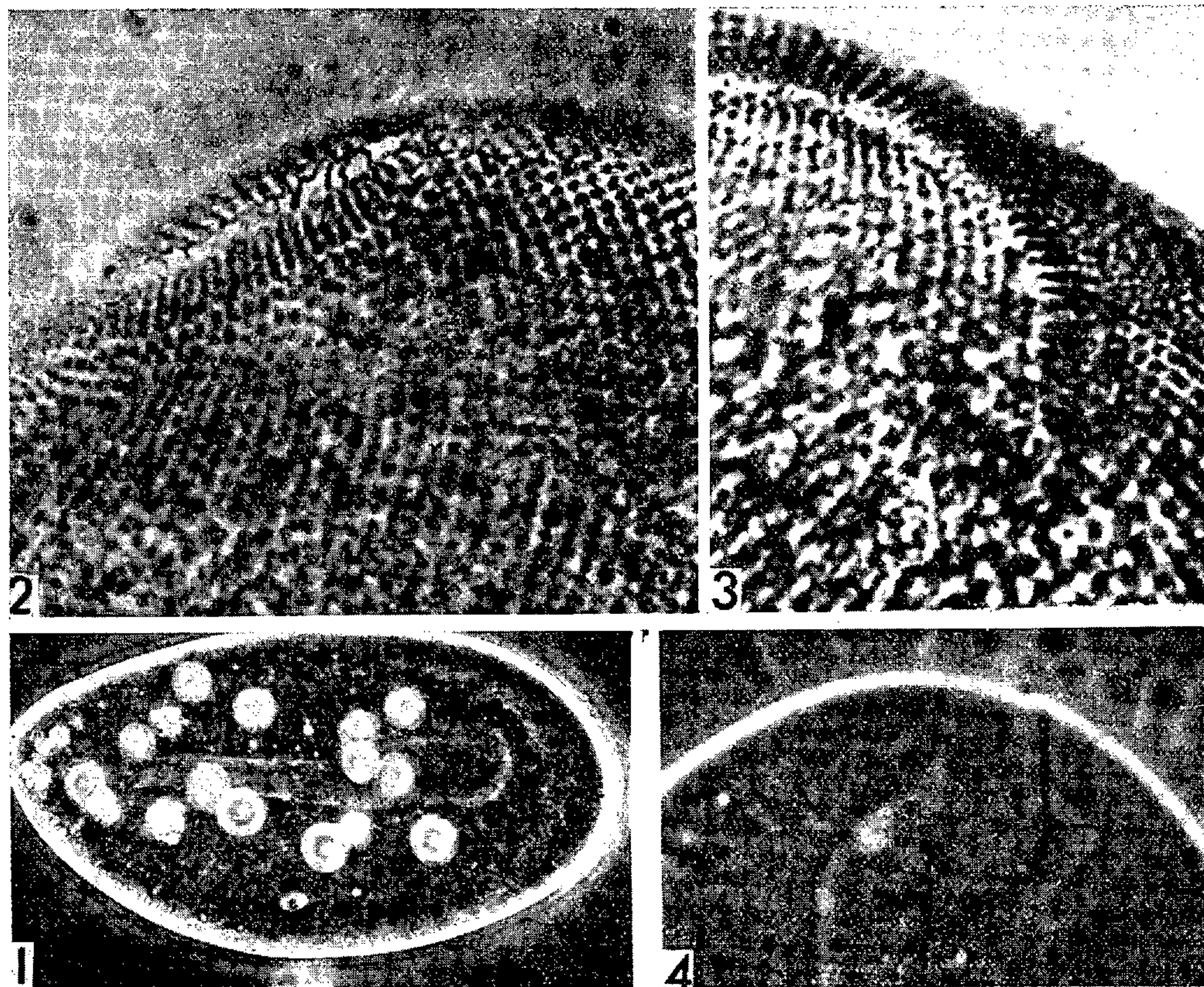


Fig. 1. — Aspect général d'une *Lubetiella*. Observation vitale. Au centre, le macronucléus; de part et d'autre, les vacuoles contractiles; latéralement, le micronucléus (G × 700).

Fig. 2. — Partie de la région antérieure de *L. proditrix*, vue par la face ventro-latérale gauche. 25 segments de stries, épaissis, séparés des cinéties somatiques sont visibles sur la face ventro-latérale gauche. 14 leur correspondent sur la face opposée. Imprégnation argentique.

Fig. 3. — Partie de la région antérieure de *L. micheli*, vue par la face ventro-latérale droite. Une vingtaine de stries de la face ventro-latérale gauche sont épaissies à leurs terminaisons antérieures. Imprégnation argentique.

Fig. 4. — Vue ventrale d'une *Lubetiella* (parasite dans *Dichogaster*). Observation vitale.

courbe, plus ou moins étroite et légèrement déjetée sur la face ventro-latérale droite. Or, des cinéties s'infléchissent à son niveau en s'épaississant, leurs cinétososmes devenant plus petits, plus nombreux et plus tassés (*fig.* 4).

Il existe, suivant les espèces, des variations portant sur le nombre des stries ainsi modifiées à leurs terminaisons antérieures, sur la participation

à cette différenciation localisée, des cinéties des deux faces du Cilié ou d'une seule, et sur la séparation ou la continuité des portions de stries épaissies avec le reste des cinéties à laquelle elles appartiennent respectivement. Les figures 2 (*Lubetiella proditrix* sp. nov.) et 3 (*L. micheli* sp. nov.) représentent deux cas extrêmes qui ont été observés, à ce point de vue.

La mise en évidence d'une telle différenciation infraciliaire renouvelle complètement les données de morphologie comparée que nous avions jusqu'alors sur les Infusoires astomes et elle entraîne, en conséquence, une révision des conceptions qui ont pu être avancées sur l'origine de certains d'entre eux.

En effet, la différenciation antérieure des cinéties somatiques des *Lubetiella* en sorte de péristome est exactement l'homologue de celle qui se réalise suivant les mêmes procédés, chez les Trichostomes *Sonderia labiata* ou *Plagiopyla marina*, par exemple. La ligne de rencontre antérieure des cinéties, vers laquelle convergent toutes les stries des *Lubetiella* apparaît, alors, comme la trace persistante de la fente étroite, donnant accès chez ces Trichostomes à la cavité vestibulaire et au cytostome. Si ces derniers ont disparu chez nos Ciliés, les deux lèvres limitant la fente antérieure primitive conservent encore leur différenciation infraciliaire chez certaines espèces avant que celle-ci ne régresse à son tour chez d'autres. L'incorporation des *Lubetiella* aux Trichostomes, qui nous paraît ainsi démontrée, tout en reposant le problème de l'origine d'autres groupes d'astomes, éclaire d'un jour nouveau plusieurs observations éparses.

Certains Infusoires astomes de faciès anoplophryen endoparasites du tube digestif des Vers se trouvent ainsi rapprochés de nombreux autres Trichostomes endoparasites également, du T. D. des Echinodermes : les *Plagiopylidæ*, les *Entorhipidiidæ*.

D'autre part, d'après les faits alors connus, nous avions pensé que les *Conchopthiriidæ*, donnaient la meilleure idée de ce que pouvait être la souche des *Haptophryidæ*, astomes endoparasites du T. D. des Turbellariés et des Batraciens. Or, la similitude frappante des infraciliatures des *Haptophrya* et des *Lubetiella* ne laisse aucun doute, dans notre esprit, sur leur possible origine commune. Les *Haptophryidæ* se trouvent groupés ainsi avec les *Balantidiidæ*, justement endoparasites du T. D. des Vertébrés.

Faut-il se hâter, par contre, de voir dans les *Anoplophrya* les termes ultimes de la régression bucco-péristomienne des *Lubetiella* et de considérer l'élément en V des *Hoplitophryidæ* avec leur appareil squelettique, comme le vestige d'une invagination vestibulaire de type *Lechriopyla mystax*, dans laquelle se trouve logé justement un épaississement ectoplasmique particulier dont le cytosquelette de ces astomes serait ainsi l'homologue ?

Les données précédentes ne doivent point faire oublier que d'autres Ciliés peuvent aussi, par convergence, après perte du cytostome et de ses annexes, donner une infraciliature de type Anoplophryen ou Hoplitophryen. Ne pouvant donc traiter, ici, en détail, ces questions capitales sur l'origine des astomes, nous les reprendrons prochainement.

(*) Séance du 2 mars 1959.
(1) Dédié à M. P. Lubet.

PHYSIOLOGIE. — *Origine embryonnaire des tumeurs mélaniques de* Drosophila melanogaster. Note de Mme **Maria Valadares da Costa**, présentée par M. Robert Courrier.

Les tumeurs mélaniques des souches tératologiques de *Drosophila melanogaster* sont des ébauches embryonnaires, simples ou dédoublées, non émergées au moment de la nymphose. Leurs tissus subissent une dégénérescence, en général bénigne, mais pouvant en certains cas devenir envahissante.

Des recherches antérieures (1) ont montré qu'une « agression nutritionnelle » se traduisait chez *Drosophila melanogaster* de trois manières différentes : phénocopies instables des caractères de l'adulte, formes tératologiques viables, simples ou multiples, et troubles pathologiques (2). Ces derniers correspondent à des tumeurs ou nécroses, bénignes ou envahissantes. Nous rapportons ici les caractéristiques essentielles et le déterminisme des tumeurs mélaniques ainsi provoquées.

Les formes pathologiques ne peuvent être dissociées des formes tératologiques viables, à variation typiquement embryonnaire. Dans les deux cas, il s'agit de la résultante d'une dissymétrie des ébauches.

Une étude menée parallèlement sur les souches Oregon-tératologique et *vestigial*-tératologique conduit aux observations suivantes :

1° toutes les ébauches des complexes céphalique et thoracique, celles des appareils sexuel, circulatoire et digestif, sont passibles d'une dégénérescence de type mélanique;

2° cette dégénérescence se produit chez les ébauches simples ou dédoublées, dont le développement s'est arrêté avant la nymphose et qui, par conséquent, n'ont pas émergé.

On les trouve à l'intérieur du corps de l'adulte, soit dans la tête, soit dans le thorax, soit dans l'abdomen. Elles sont en général visibles par transparence à cause du pigment qui les recouvre;

3° l'ébauche non émergée peut se nécroser à tous les stades de son développement embryonnaire, depuis celui de disque indifférencié jusqu'au stade de la prépupaison. Mais en général les ébauches qui vont jusqu'à ce

stade avancé correspondent à des organes ou segments qui manqueront chez l'adulte. Par exemple : l'ébauche absente de l'hémithorax, celles des pattes, du balancier, de l'aile, etc. Les ébauches dédoublées qui n'émergent pas ne dépassent pas, en général, le troisième stade;

4° les ébauches nécrosées ne peuvent être identifiées avec certitude qu'à partir du troisième stade. A ce moment, malgré la forte pigmentation, on peut y reconnaître quelques caractéristiques des ébauches de larves mûres. Cependant à tous les stades le diagnostic embryonnaire est possible. Ainsi les nécroses thoraciques du premier stade sont déjà, comme les disques imaginaux, de petits sacs allongés de couleur marron, intimement attachés d'un côté à une branche de la trachée dorsale et ventralement au ganglion ventral. A partir du deuxième stade, avec la différenciation des ébauches en disque proprement dit et sac péripodial, des cellules dégénérées de type épithélial et fusiforme, peuvent être observées sous la couche d'hémocytes qui les recouvrent. Au stade de prépupaison, la nécrose n'affecte que quelques régions de l'ébauche et il est facile d'identifier les organes : balancier, aile, pattes, etc.;

5° l'identification se fait aussi par la localisation des ébauches nécrosées dans le corps de l'adulte. Elles se présentent toujours aux mêmes endroits, de façon uni- ou bilatérale, entre les masses de tissu adipeux et les muscles de la paroi latérale du corps;

6° les tumeurs de la tête correspondent le plus souvent à des dédoublements d'ébauches (palpes, trompe, hémisphères cérébraux, etc.) non émergées ou à des nécroses partielles d'ébauches normales;

7° les tumeurs mélaniques de l'extrémité postérieure de l'abdomen sont dues, soit au dédoublement des ébauches sexuelles non émergées, soit à la non-émergence des ébauches simples. Des points de nécrose se trouvent aussi dans les ovaires;

8° les tumeurs mélaniques du tube digestif se situent de préférence dans la région du Proctodium, sous forme de « tumeurs diffuses ». On dirait des décharges de l'épithélium ventriculaire, accompagnées d'hémocytes, qui remplissent et obstruent la lumière intestinale, tuant l'adulte par inanition. Chez les Diptères ce phénomène se produit à chaque mue, surtout à la pupaison, et a pour but de faciliter la croissance du canal alimentaire.

Du point de vue embryologique, nous ne savons pas encore quelles sont les opérations de symétrie qui empêchent les ébauches d'émerger au moment de la nymphose de la drosophile. En ce qui concerne le *dédoublement en symétrie image-miroir* des ébauches thoraciques, il se peut que les ébauches contraires ne soient pas également sollicitées à gagner le troisième segment thoracique à la fin du deuxième stade.

Du point de vue histologique, il semble que l'ébauche soit, tout d'abord,

asphyxiée par blocage des trachées latérales et même du vase dorsal, en conséquence de la nécrose des stigmates. Par là suite, des hémocytes affluent recouvrant l'ébauche et s'enfonçant progressivement en profondeur. L'ébauche nécrosée — ou tumeur mélanique — devient alors très friable et rien que les mouvements des larves ou de l'imago à la sortie de la pupe, peuvent en détacher de petits morceaux qui se déplacent en tous sens. Ceci peut fausser le comptage des tumeurs. Signalons encore que la dégénérescence des ébauches peut gagner le tissu adipeux qui se désintègre à son tour et envahit le ventre de l'adulte, le dilatant et provoquant la mort.

En ce qui concerne les deux souches tératologiques étudiées sous l'angle des nécroses, Oregon et *vestigial*, des différences typiques ont été observées : la souche Oregon présente une plus grande fréquence de tumeurs mélaniques et peu de formes tératologiques viables. On arrive à trouver jusqu'à 4-5 ébauches entières nécrosées dans le corps d'une seule mouche. Le contraire s'observe chez *vestigial* qui émerge ses formes tératologiques viables et rarement présente des tumeurs mélaniques, c'est-à-dire des ébauches non-émergées.

En résumé : Les tumeurs mélaniques de nos souches tératologiques ressemblent à celles qui surgissent spontanément chez les drosophiles de laboratoire ou capturées dans la Nature. Elles représentent peut-être une réaction saine de la Mouche contre les proliférations anormales des ébauches et une tentative pour conserver sa symétrie typique, car, en effet, les tumeurs mélaniques sont en général bénignes.

Étant donné que chaque forme tératologique, au cours de son développement embryonnaire, réalise une ou plusieurs opérations de symétrie, actuellement en étude, on attache une importance toute particulière à la recherche de l'opération qui s'opposerait à l'émergence de l'ébauche.

(1) M. Valadares da Costa et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1916.
(2) M. Valadares da Costa, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2102; *Portugalia Acta Biol.*, série A, 5, n° 3, 1958, p. 147-278.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Premiers renseignements fournis par l'enregistrement gammagraphique continu des phénomènes circulatoires en trois points de l'organisme.* Note (*) de MM. **Jack Baillet**, **Philippe Laudat** et **Paul Milliez**, présentée par M. Léon Binet.

A la suite de Winter (1) a été mis au point un appareil permettant l'enregistrement continu de la radioactivité en divers endroits de l'organisme (2). L'excrétion de substances marquées par les isotopes à élimination rénale sélective peut être suivie, réalisant un néphrogramme isotopique. Des transformations ont permis d'envisager l'étude de la circulation.

L'appareil est constitué de trois sondes à scintillation disposées sur un bâti permettant toute orientation de chacune des sondes. Les signaux enregistrés par les photomultiplicateurs convenablement amplifiés et intégrés sont inscrits directement sur un papier qui peut se dérouler à des vitesses instantanément variables (5 à 120 cm/mn). On conçoit que pour une disposition étudiée des sondes pour un certain degré de collimation, il soit possible de suivre le trajet à l'intérieur de l'organisme d'un index radioactif injecté brusquement dans une veine.

Les canaux sont tarés identiquement avant l'enregistrement. Sur un fantôme constitué par un squelette dans lequel est inclus un cœur contenant une solution radioactive disposée successivement dans chacune des cavités, nous avons vérifié qu'une sonde orientée en dedans de la pointe du cœur, légèrement en dehors, en haut, et en arrière, reçoit toute la radioactivité des cavités gauches. Nous appellerons cette sonde « sonde cardiaque ». Une deuxième sonde, dite pulmonaire, est placée dans la région sous-claviculaire gauche et vise en arrière, en dehors et légèrement en bas. Enfin, une troisième sonde est disposée au niveau de l'arcade crurale, au-dessus de la zone où la palpation décèle le passage de l'artère fémorale. Cette dernière sonde est réglée à une sensibilité triple de celle des sondes pulmonaires et fémorales.

Le produit injecté est de l'albumine marquée avec ^{131}I. La dose nécessaire et efficace, dans les conditions de sensibilité de notre appareil, se situe à 30 μC pour un sujet de poids moyen; la dose diluée dans environ 0,5 ml de sérum physiologique est injectée brusquement avec une aiguille de 10/10 dans une veine du pli du coude droit.

Dans ces conditions la radioactivité apparaît successivement au niveau de la sonde pulmonaire, de la sonde cardiaque, enfin, au niveau de la sonde fémorale.

Si l'on décrit ces trois courbes inscrites simultanément sur une même feuille de papier millimétré se déroulant à une vitesse de 90 cm/s (tableau 1), à partir du temps O — le temps O étant celui de l'injection — on trouve successivement chez les sujets normaux, sur la courbe pulmonaire, le point Ap, moment où la radioactivité apparaît au niveau de la sonde (O-Ap voisin de 4 s), un fastigium O-Bp (*temps de radioactivité pulmonaire maximale* voisin de 9 s), puis une décroissance progressive de la radioactivité aboutissant à un niveau stable. La portion descendante de la courbe extrapolée rencontre l'axe des temps Cp (O-Cp, *temps de traversée pulmonaire,* voisin de 20 s). Les phénomènes de recirculation ne sont jamais assez importants pour gêner l'interprétation des courbes.

La courbe cardiaque est superposable (*cf.* tableaux 1 et 2) (O-Ag voisin de 4 s; O-Bg, *temps de radioactivité cardiaque maximale,* voisin de 10 s; O-Cg, *temps de traversée cardiaque* voisin de 24 s).

L'arrivée de l'index radioactif au niveau de la fémorale (O-Af, *temps bras-artère fémorale*) s'établit à environ 13 s. La montée de la radioactivité met bien en évidence les phénomènes de recirculation à court-circuit par des petites encoches en marches d'escalier. Le maximum de la radioactivité est obtenu à la 21e seconde. Il faut remarquer qu'alors on enregistre non seulement la radioactivité au niveau de l'artère fémorale, mais encore celle de la veine fémorale liée au retour du sang vers les cavités cardiaques. Aussi bien avons-nous pris comme point caractéristique le point milieu de cette montée (Bf) et nous appellerons *temps d'injection fémorale* cette valeur remarquable Af-Bf, voisine chez le normal de 3 s.

L'existence d'une sténose mitrale en rythme sinusal modifie ces données. La courbe d'injection fémorale n'est que peu modifiée. Le point Af est un peu plus tardif (voisin de 16 s). Le temps d'injection fémorale n'est que très discrètement augmenté, inférieur à 4 s. La courbe cardiaque est franchement modifiée. Le point Ag est retardé (voisin de la 5e seconde). Le fastigium est atteint dans les temps supérieurs aux temps normaux (*temps de radioactivité cardiaque maximale* voisin de 17 s); la courbe décrit un long plateau et la *traversée cardiaque* s'achève vers la 36e seconde. La courbe pulmonaire, moins modifiée que la courbe cardiaque, est légèrement allongée par rapport à la courbe des normaux.

TABLEAU 2.

	15 cœurs normaux (s).	10 sténoses mitrales (s).	7 insuffisances valvulaires. (s).
O-Ag voisin de............	4	5-6	8-10
O-Bg »	10	17	24
O-Cg »	24	36	55
O-Ap »	4	4	4
O-Bp »	9	14	14
O-Cp »	20	28	28
O-Af »	13	16	32-36
Af-Bf »	3	3-4	9-12

L'existence au niveau du cœur d'une insuffisance valvulaire (aortique ou mitrale) sur un rythme sinusal, transforme la courbe fémorale. Le point Af se situe entre la 32e et la 36e seconde. Le temps d'injection fémorale est très augmenté (9 à 12 s). La courbe cardiaque montre un point Ac retardé entre la 8e et la 10e seconde; le temps de radioactivité cardiaque maxima est plus tardif (O-Bg voisin de 24 s); un très long plateau, avec descente très progressive et le *temps de traversée cardiaque* est de l'ordre de 55 s. La courbe pulmonaire reproduit ces altérations, mais de façon moins importante (*cf.* tableau).

Le *temps de traversée cardiaque* (O-Cg), plus exactement la somme du

MM. JACK BAILLET, PHILIPPE LAUDAT et PAUL MILLIEZ.

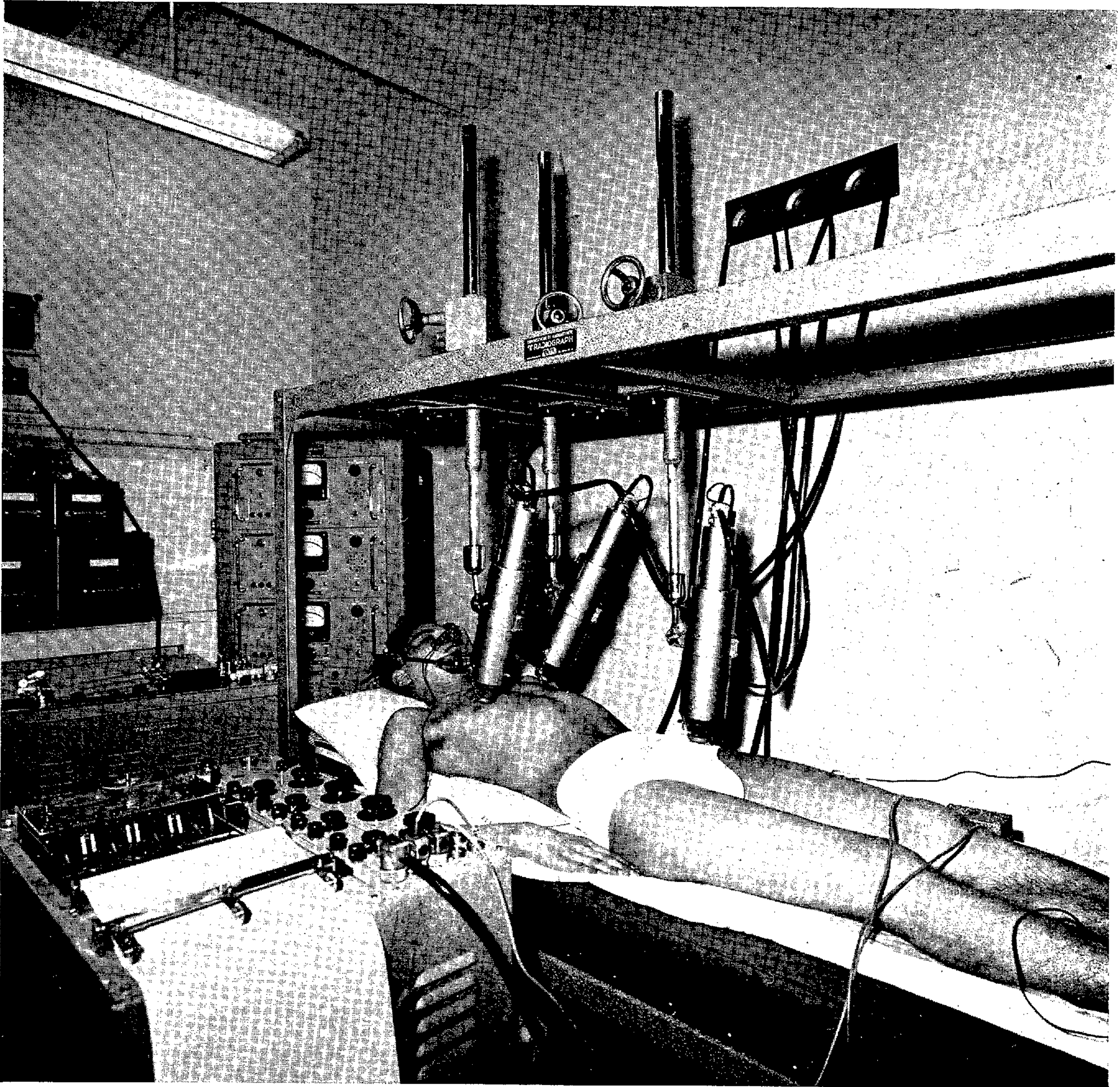


TABLEAU 1

COEUR NORMAL •
COEUR + STENOSE MITRALE ○
COEUR + INSUFFISANCE VALVULAIRE +

POUMON
Ap
Bp
Cp

COEUR
Ag
Bg
Cg

FEMORALE
Af
Bf
Cf

0 sec 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60

TABLEAU 3

temps de traversée cardiaque O—Cg
• • +
ou
temps de radioactivité maxima O—Bg

Coeur normal •
Coeur + sténose mitrale •
Coeur + insuffisance valvulaire +

temps bras — artère fémorale
5 sec 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60

temps d'injection fémorale Af—Bf

temps de traversée cardiaque et du temps bras-cœur (tableau 3) varie en fonction du temps bras-artère fémorale, chacun des phénomènes pouvant être considéré comme la réciproque de l'autre. En fait, le temps de traversée cardiaque augmente plus encore lorsqu'il existe une sténose ou une insuffisance valvulaire que pour un cœur normal, les variations du temps bras-artère fémorale dépendant pour un cœur normal des conditions d'éjection, en particulier de la cadence ventriculaire.

Si l'on étudie le *temps d'injection fémorale* (Af-Bf) en fonction du temps bras-artère fémorale (O-Af) (tableau 3) nous constatons que ce temps d'injection fémorale ne varie pas en fonction du temps bras-artère fémorale chez les sujets normaux et ceux porteurs d'une sténose mitrale.

C'est l'existence d'une insuffisance valvulaire, qu'elle siège au niveau de l'aorte ou au niveau de la valve mitrale, qui perturbe de façon considérable les conditions d'éjection ventriculaire et augmente le temps d'injection fémorale, puisque dans le cas d'une insuffisance mitrale, une partie du liquide éjecté par le ventricule, au lieu de suivre la voie aortique, retourne dans l'oreillette gauche contribuant, en diminuant la radioactivité éjectée dans l'aorte et en augmentant la quantité de radioactivité encore présente dans l'oreillette gauche, à faire monter la radioactivité au niveau des vaisseaux périphériques de façon beaucoup plus lente. Ce ralentissement circulatoire se marque par l'augmentation du temps O-Af.

Nous pensons que l'étude simultanée par gammagraphie enregistrée en trois points correctement choisis de l'organisme permet de résoudre, sans aucun risque pour le malade, certains problèmes de pathologie cardio-vasculaire, en apportant des renseignements que les techniques actuellement classiques (angiocardiographie, électrocardiographie, cathétérisme cardiaque) ne donnaient point.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) P. Milliez, J. Baillet, D. Fritel, G. Lagrue et Ph. Laudat, *Bull. Mém. Soc. Méd. Hôp. Paris*, nos 23-25, 1958, p. 521.

(2) C. C. Winter, *J. Urol.*, 76, 1956, p. 182.

(*Centre d'Isotopes de l'Hôpital Broussais et Centre de Recherches de l'hypertension artérielle.*)

BIOLOGIE. — *Les rapports entre la substance antibiotique des reines et des ouvrières d'abeilles, le développement ovarien et l'ectohormone.* Note (*) de M. Pierre Lavie et Mlle Janine Pain, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite de recherches effectuées par l'un de nous (Lavie, en cours de publication) sur les substances antibiotiques du tégument des ouvrières,

et par l'autre [Pain ([1]), ([2])] sur le développement des ovaires des ouvrières et l'ectohormone des reines, il nous est apparu des corrélations entre les trois variables : présence d'ectohormone, taux d'antibiotique, stade de développement ovarien. Nous pensons le montrer dans les tableaux ci-dessous :

État des sujets.	Taux d'antibiotique.	Développement ovarien.	Ectohormone, action sur les ouvrières.	Observations.
Ouvrières naissantes...	0	0		Avec ou sans reine
Ouvrières avec reine féconde de 2 ans :				
Age : 2- 3 jours...	1,8	0	+	Ouvrières nourries au candi, sans azote
» : 7- 8 » ...	2,53	0	+	
» : 12-13 » ...	2,88	0	+	
Ouvrières sans reine :				
Age : 2- 3 jours....	3,97	Les ovaires peuvent se développer en présence de protéines dans le régime		–
» : 7- 8 »	6,45			
» : 12-13 »	5,09			
Ouvrières sur candi seul pendant 15 jours....	7,14	0		Pas de reine
Ouvrières sur candi avec protéines, 15 jours...	15,16	+		
Ouvrières :				
Période de repos (novembre-février) ...	8,3	0	+	Sujets prélevés dans une colonie normale
Période d'activité (avril-juin)	12,1	Variable	±	

Action de quelques facteurs sur les reines.

État des sujets.	Taux d'antibiotique.	Développement ovarien.	Action de l'ectohormone sur les ovaires des ouvrières.	Observations.
Nymphes de reines,....	0	—	0	–
Reines à la naissance, isolées	0	—	0	–
Reines âgées, mais vierges, isolées des ouvrières	3,83	—	0	Les ouvrières qui servent au test reçoivent des protéines
Vierges, en présence des ouvrières	6,03	—	+	
Reines fécondes	10,1	—	++	

On constate donc que mieux les conditions qui permettent aux ouvrières d'atteindre le plein développement de leurs ovaires sont réalisées, plus on trouve d'antibiotique dans leur tégument; lorsqu'on les met en présence de la reine, leurs ovaires ne grossissent pas et en même temps leur taux en anti-biotique reste très bas; mais, corrélation intéressante, la *teneur en anti-*

biotique du tégument de la reine croît en même temps que l'antibiotique des ouvrières diminue; en même temps, la reine commence à produire des quantités appréciables d'ectohormone; et, en même temps, les reines deviennent de plus en plus attractives pour les ouvrières.

A notre avis, ces résultats appellent les conclusions suivantes :

1° Le problème des rapports de l'ectohormone et de l'antibiotique des ouvrières et des reines se trouve posé; il est évidemment trop tôt pour le résoudre. Signalons à tout hasard, qu'il est difficile de les extraire séparément, car ils passent dans les mêmes solvants. D'autre part, l'antibiotique des reines et l'antibiotique des ouvrières ont été analysés séparément par l'un de nous (Lavie, en cours de publication) au point de vue de leur action différentielle sur une dizaine de souches bactériennes. L'activité est très comparable, sauf deux particularités très nettes : pour une inhibition correspondant à 10 unités *subtilis* [Lavie ([3])] les extraits d'ouvrières contiennent respectivement 40 unités *Proteus vulgaris* et 40 unités *Bacillus alvei*. La reine, pour 10 unités *subtilis*, ne renferme que 15 unités *Proteus* et *alvei*. Son antibiotique est donc relativement beaucoup moins actif sur ces deux souches, alors qu'il suit de très près l'antibiotique des ouvrières pour toutes les autres souches.

2° La teneur en antibiotique des ouvrières correspondant étroitement au développement de leurs ovaires, il apparaît possible dès à présent de mesurer la première pour apprécier le second; de même, la mesure du taux d'ectohormone des reines, qu'il est très difficile de rendre quantitative, pourrait peut-être se trouver avantageusement remplacée par le calcul du taux de son antibiotique.

3° L'apparition ou tout au moins l'augmentation du taux d'antibiotique sont sous la dépendance de l'alimentation chez les ouvrières et les reines. Nous ne savons si cette dépendance est médiate ou immédiate.

4° L'action de l'ectohormone est plus polymorphe qu'on ne le croyait il y a peu de temps. En effet, s'il est vrai qu'elle inhibe dans la ruche la *formation des cellules royales* [Butler ([4])] et qu'elle arrête le *développement ovarien* des ouvrières, tout *en les attirant* fortement [Pain ([1]), ([2])] elle paraît aussi inhiber la *production d'antibiotique* dans le tégument des ouvrières; enfin, à la suite des travaux de Darchen et Vuillaume ([5]), on peut se demander si elle n'agit pas *sur la construction :* ces auteurs en effet démontrent que *dans un essaim*, la présence de la reine inhibe presque complètement la construction spontanée de cellules de mâles.

(*) Séance du 2 mars 1959.

([1]) J. Pain, *Arch. Intern. Physiol.*, 59, 1951, p. 203-210.
([2]) J. Pain, *Ins. Soc.*, 3, 1956, p. 199-202.
([3]) P. Lavie, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2653.
([4]) C. G. Butler, *Proc. Roy. Entom. Soc.*, 105, 1956, p. 11-29.
([5]) R. Darchen et M. Vuillaume, *Ann. Abeille*, 1, 1958, p. 7-9.

CANCÉROLOGIE. — *Cancérisation précoce chez la Souris par injection de préparations contenant l'acide ribonucléique de tumeurs homologues.* Note de M. **Joseph Huppert**, Mme **Fanny Lacour**, MM. **Jean Lacour** et **Jacques Harel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans quatre séries expérimentales différentes l'inoculation d'extraits contenant l'acide ribonucléique de tumeurs homologues, préparés par la méthode au phénol, a provoqué chez 14 souris des tumeurs d'une haute malignité, se développant dans un délai moyen de 28 jours.

Une préparation par la méthode au phénol contenant l'acide ribonucléique (ARN) provenant de ganglions leucémiques humains a provoqué dans un délai de 20 à 25 jours, l'apparition de tumeurs malignes chez le Souriceau inoculé à la naissance [1], [2]. Ces tumeurs sont transplantées en série, sur différentes souches de souris depuis le mois d'août 1958, l'une d'entre elles sous forme ascitique (ascite FLS). Leur étude biologique et histologique sera présentée ailleurs. Dès les premiers passages de la tumeur FLS nous en avons préparé des extraits au phénol, un extrait d'ascite d'Ehrlich ayant déjà provoqué une tumeur greffable dans une expérience antérieure.

Les cellules tumorales ont été lavées trois fois par centrifugation dans du PBS, remises en suspension à 5.10^7 cellules/ml, et soumises à trois cycles d'extraction phénolique selon la méthode déjà décrite [1].

Sur 110 animaux, au total, inoculés avec diverses préparations d'ascite FLS et aussi d'ascite d'Ehrlich et de sarcome S 37, nous n'avons observé aucune tumeur maligne précoce.

Si cet échec dépendait des conditions expérimentales, il pourrait être attribué aux variations d'activité d'un extrait à l'autre, et peut-être, selon une observation faite par Schramm sur l'ARN infectieux du virus de la mosaïque du tabac, à la persistance de ribonucléase tissulaire dans la préparation [3], ou encore aux conditions de réceptivité de l'hôte. C'est pourquoi, nous avons soumis la suspension cellulaire à cinq extractions phénoliques successives, la phase aqueuse terminale est lavée quatre fois à l'éther, puis additionnée de 2 % d'acétate de sodium et précipitée par deux volumes d'éthanol à froid. Le précipité est lavé trois fois dans un mélange éthanol, NaCl 0,14 M, puis redissout dans NaCl 0,14 M. La préparation contenant l'ARN est mélangée volume à volume avec une suspension contenant 10^6 cellules/ml provenant d'un broyat total d'embryons de souris (de 15 à 18 jours), trypsinisé selon une méthode analogue à celle de Youngner [4]. Le mélange est inoculé à la souris après 20 à 30 mn de contact à la température du laboratoire. Les résultats de la première expérience sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Nombre de souris.	Age et dose.	Préparations injectées.	Lieu d'injection.	Tumeurs ascitiques.	Délais d'apparition.
12.....	1 jour, 0,1 ml	ARN seul, 0,8 mg/ml	Péritoine	0	–
7.....	2 jours, 0,1 »	ARN + cellules	»	2	29 jours-58 jours
14.....	2 mois, 0,3 »	ARN + cellules	Foie, rate, testicules	0	–
5.....	2 mois, 0,3 »	ARN + cellules	Péritoine	1	24 jours

TABLEAU II.

Animaux inoculés par voie I/P avec suspension de globules rouges de cheval + ARN d'ascite FLS.

Expérience I.

Doses: Adultes : 0,2 ml. Souriceaux : 0,1 ml.

		Tumeurs malignes.	Délais (jours).
ARN non traité (2,8 mg/ml)	Adultes (7)...........	0	–
	Souriceaux (3)........	1	22
ARN (2,8 mg/ml) + RNase (0,5 μg/ml) 7 mn	Adultes (7)...........	1	29
	Souriceaux (2)........	1	22

Expérience II.

Doses: Adultes : 2 × 0,2 ml. Souriceaux : 0,1 ml.

		Tumeurs malignes.	Délais (jours).
ARN non traité (1,3 mg/ml)	Adultes (19)..........	0	–
	Souriceaux (29).......	3	29-32-34
ARN (1,3 mg/ml) + RNase (2 μg/ml) 30 mn	Adultes (18)..........	0	–
	Souriceaux (20).......	0	–
ARN (1,3 mg/ml) + DNase (2 μg/ml) 30 mn	Adultes (10)..........	2	19-20
	Souriceaux (11).......	2	25-25

Lignées : Adultes : Swiss âgées de 6 à 8 semaines. Souriceaux : Swiss, C_3H, $C_3H \times AF$, RAP, âgées de 1 à 10 jours.

Ainsi sur 28 animaux inoculés avec la suspension cellulaire, nous avons observé trois cas d'ascites tumorales précoces, transplantables sur des lignées différentes. Cependant, dans quatre autres séries expérimentales nous n'avons pas encore observé de résultat analogue. L'hétérogénéité des suspensions de cellules embryonnaires pourrait en être cause. Quoi qu'il en soit, le problème se posait de savoir si l'action favorisante de la suspension cellulaire était due à la cancérisation des cellules embryonnaires ou à la transformation maligne des cellules réactionnelles de l'hôte. C'est pourquoi, nous avons inoculé de nouvelles séries d'animaux avec un mélange à parties égales de préparations d'ARN et de globules rouges de cheval frais (G. R. Ch.) (Labpasteur) préalablement lavés trois fois par centrifugation dans le PBS et remis en suspension dans deux fois le

volume empaqueté. Notons que nous n'avons pu mettre en évidence une adsorption de la préparation d'ARN sur les G. R. Ch. Les résultats de deux séries expérimentales sont consignés dans le tableau II.

Notons que dans l'expérience I, 2 animaux sur 9 inoculés avec la préparation incubée avec la ribonucléase durant 7 mn, ont présenté des tumeurs. Ce temps est peut-être insuffisant car dans l'expérience II sur 38 animaux inoculés avec une préparation incubée durant 30 mn avec de la ribonucléase, aucune tumeur n'est apparue, alors que 4 animaux sur 21 injectés avec l'extrait traité à la désoxyribonucléase et 3 sur 48 inoculés avec la préparation non traitée mais laissée à la température de 22°C durant 30 mn avant l'injection, ont présenté des tumeurs. Dans les deux expériences, sur 10 tumeurs, 3 étaient à localisation pulmonaire primitive, et 7 des tumeurs ascitiques, transmissibles; l'une d'elles a pu être greffée à 7 rats nouveau-nés qui sont morts au bout de 8 jours avec des métastases multiples. Dans une série parallèle de 7 souris inoculées par voie intrapéritonéale avec un mélange G. R. Ch. + ARN d'ascite d'Ehrlich nous avons observé une tumeur ascitique, 28 jours après l'inoculation. Cette tumeur a été transmise en série et diffère sensiblement de l'ascite d'Ehrlich primitive. Enfin nous avons inoculé dans les 24 h suivant la naissance plus de 100 animaux, avec des surnageants de centrifugation ou des filtrats de tumeur FLS. Aucun n'a présenté de tumeurs après un délai d'observation qui dépasse actuellement 6 mois.

En conclusion, dans quatre séries expérimentales distinctes, 14 animaux de souches différentes ont présenté des tumeurs malignes qui se développent précocement (28 jours en moyenne après l'inoculation). On ne peut pas, à l'heure actuelle, se prononcer formellement sur le rôle de l'ARN luimême dans leur genèse. Leurs aspects histologiques communs, d'envahissement et d'anaplasie et leur transplantation qui prend à 100 % sur des lignées différentes attestent une malignité exceptionnelle qui les distingue des tumeurs spontanées ou provoquées habituelles.

(1) J. HAREL, J. HUPPERT, F. LACOUR et J. LACOUR, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 795.

(2) F. et J. LACOUR, J. HAREL et J. HUPPERT, 7e *Congrès Inter. d'hématologie*, Rome, 1958.

(3) G. SCHRAMM, communication personnelle; H. FRAENKEL-CONART, M.-B. SINGER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1717.

(4) J. S. YOUNGNER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 85, 1954, p. 202.

*(Institut Pasteur, Paris
et Institut Gustave Roussy, Centre Clinique et Thérapeutique, Villejuif, Seine.)*

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de la Section de Botanique, la délégation française au **IXe Congrès International de Botanique** qui doit avoir lieu à Montréal, du 19 au 29 août 1959, sera composée ainsi qu'il suit :

M. **Roger Heim**, Membre de l'Académie, Chef de la délégation; M. **Philibert Guinier**, Membre de l'Académie; MM. **Paul Corsin**, **Pierre Dangeard**, **Henri Gaussen**, Correspondants de l'Académie; MM. **Henri des Abbayes**, **Édouard Boureau**, **Pierre Bourrelly**, **Roger Buvat**, **Paul Champagnat**, **Pierre Chouard**, **Jean Feldmann**, **Marcel Guinochet**, **René Heller**, **Léon Hirth**, **Paul Jaeger**, Mmes **Arlette Lance**, **Marcelle Le Gal**, MM. **Jean-François Leroy**, **Pierre Manigault**, **Georges Morel**, **Alexis Moyse**, **Jean-Pierre Nitsch**, **Paul Ozenda**, **Jacques Pochon**, **Émile Rivalier**, **Marc Simonet**, **Antonin Tronchet**, **Roger Ulrich**, Mme **Madeleine Van Campo**, M. **Georges Viennot-Bourgin**.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1959.

(*Suite.*)

Extraits du *Bulletin de la Société zoologique de France*. T. XIX, 1924 : *Sur quelques Grégarines, parasites de crustacés, observées à Luc-sur-Mer* (*Calvados*), par Raymond Poisson. T. LII, 1927 : *Une Laboulbéniale*, Stigmatomyces Ephydræ N. S. P., *parasite d'*Ephydra Riparia Fall. (*Dipt.* Ephydridæ), par L. Mercier, Raymond Poisson. Paris, Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

Extraits des *Annales de Parasitologie humaine et comparée*. T. III, nº 1, 1925 : Leptomonas naucoridis N. SP., *parasite intestinal de* Naucoris maculatus Fabr., par Raymond Poisson. T. X, nº 5, 1932 : *Sur deux entophytes parasites intestinaux de larves de Diptères*, par Raymond Poisson. T. XI, nº 6, 1933 : *Trois nouvelles espèces de Nématodes de la cavité générale d'hémiptères aquatiques*, par Raymond Poisson. Paris, Masson; 3 fasc. 24 cm.

Extraits des *Archives de zoologie expérimentale et générale*. T. 64, nº 2, 1925 : *Observations sur* Cephaloidophora orchestiæ N. SP., *grégarine intestinale de l'*Orchestia bottæ *M. Edw.*, par Raymond Poisson, Paul Rémy. T. 64, nº 3, 1925 : *Un nouvel* Herpetomonas cœlomique : Herpetomonas Mercieri n. sp., *parasite de la cavité générale des larves de* Simulium Reptans L., par Raymond Poisson. T. 67, nº 3, 1928 : *Sur une infection à microsporidie chez la Nèpe cendrée* (*Hémiptère-Hétéroptère*). *La réaction des tissus de l'Hôte vis-à-vis du parasite*, par Raymond Poisson. T. 69, nº 2, 1929 : *Recherches sur les microsporidies parasites des Hémiptères.* Nosema velia n. sp., *microsporidie parasite de* Velia currens *Fab. Cycle évolutif. Apparition du filament. Structure de la spore*, par Raymond Poisson. T. 69, nº 3, 1929 : *Recherches sur quelques eccrinides parasites de crustacés amphipodes et isopodes*, par Raymond Poisson. *Deux Eccrinides d'Hydrophilides* : Trichella philhydri *n. sp.*, *et* Tr. helocharei *n. sp.*, par Raymond Poisson. T. 77, nº 1, 1935 : *Observations sur une chloromonadine rapportée au genre* Cœlomonas *Stein* 1878 : Cœlomonas Grandis (Ehrbg.) 1838, par Raymond Poisson. T. 82, nº 1, 1941 : *Les microsporidies parasites des insectes Hémiptères. — Sur une microsporidie* : Toscoglugea gerridis, *Nov. Spec. d'*Aquarius Najas *De Geer* (Gerridæ), par Raymond Poisson. Paris, Librairie H. Le Soudier; 8 fasc. 26 cm.

Extraits du *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*. T. LXI, nº 4, 1927 : *Les* Herpetomonas *des Hémiptères cryptocérates aquatiques. Quelques remarques sur* Herpetomonas notonectæ *n. sp. parasite intestinal de* Notonecta viridis *Delcourt*, par Raymond Poisson. T. LXIV, nº 3, 1930 : *Observations* sur Anophrys Sarcophaga *Cohn* (= A. Maggii *Cattaneo*), par Raymond Poisson. T. LXVI, nº 2, 1932 :

Asellaria Caulleryi N. G. N. SP., *type nouveau d'Entophyte parasite intestinal des Aselles (Crustacés Isopodes). Description des stades connus et d'une partie de son cycle évolutif*, par RAYMOND POISSON. T. LXXI, n° 1, 1937 : *Sur une nouvelle espèce du genre* Dermomycoides *Granata* 1919 : Dermomycoides armoriacus *Poisson* 1936, *parasite cutané de* Triturus palmatus (*Schneider*). *Genèse et structure de la zoospore*, par RAYMOND POISSON. T. LXXIII, n° 3, 1939 : *A propos de* Coleorhynchus Heros (Schneider). *Grégarine parasite de la Nèpe cendrée*, par RAYMOND POISSON. Paris, Les Presses Universitaires de France; 5 fasc. 25 cm.

Sur un endomycète nouveau : Smittium arvernense *n. g., n. s. p., parasite intestinal de larves de* Smittia *sp.* (*Diptères Chironomides*) *et description d'une nouvelle espèce du genre* Stachylina *Lég. et Gauth.* 1932, par RAYMOND POISSON. Rennes, Imprimerie Oberthur, 1936; 1 fasc. 25 cm.

Considérations sur la Cytologie, la mitose et les affinités des chloromonadines. Étude de Vacuolaria virescens *Cienk*, par RAYMOND POISSON, ANDRÉ HOLLANDE. Extrait des *Annales des Sc. Nat. Zoologie et Biologie animale*, 1943 11e série, T. V, Paris, Masson; 1 fasc. 24,5 cm.

Appendice. Sur une Laboulbéniale ectoparasite de Velia osborniana *Kirkaldy* (*Hémipt.* Veliidæ). Laboulbenia (s. g. Veliomyces *nov.*) titschacki *n. sp.*, par RAYMOND POISSON. Extrait de *Beiträge zur Fauna Perus*. Bd. IV, 1954; 1 feuille 26,5 cm.

Extraits de la *Société Linnéenne de Normandie*, 7e série, t. VI, 1923 : *Une invasion de* Lyctocoris campestris *Fab.* (*Hémiptère-Anthocorini*) *dans la région de Pont-d'Ouilly, Calvados*, par L. MERCIER, RAYMOND POISSON. *Espèces nouvelles pour la faune de France observées dans le département du Calvados*, par L. MERCIER, RAYMOND POISSON, 7e série, t. VII, 1924 : *Note sur le Cul-brun* (*Lépidoptère-hétérocère de la subdivision des* Bombyces); *sur ses propriétés venimeuses et sur l'un de ses parasites*, par RAYMOND POISSON. *Sur la présence en Normandie, comme oiseau de passage, du Canard siffleur huppé* : Netta rufina *Pall*, par RAYMOND POISSON. 7e série, t. VIII, 1925 : *Quelques observations fauniques*, par RAYMOND POISSON. *Les éponges du canal de Caen à la mer. Période d'apparition des premières gemmules*, par RAYMOND POISSON. *Contribution à l'étude de la faune des eaux saumâtres. I. Le canal de Caen à la mer*, par RAYMOND POISSON, P. REMY, 7e série, t. IX, 1926 : *Un Hémiptère-Homoptère, de la famille des Psyllènes, parasite d'*Eucalyptus *cultivés à Cherbourg*, par L. MERCIER, RAYMOND POISSON. *Sur la présence d'*Embletonia pallida *Ald.* et *Hanc.* (*Mollusque Nudibranche*) *dans le Canal de Caen à la mer*, par RAYMOND POISSON. *Contribution à la connaissance des Hémiptères-Homoptères de Normandie*, par RAYMOND POISSON et Mme A. POISSON (1re et 2e contributions) 7e série, t. X, 1927 : Xenylla subwelchi *Denis*, *insecte aptérygote de l'ordre des Collemboles, nouveau pour la faune normande et Notes fauniques. Présentation* par RAYMOND POISSON. *Hémiptères de Normandie* (*suite*) 1re, 2e, 3e et 4e listes, par RAYMOND POISSON et Mme A. POISSON. *Sur la présence de* Sciopus pallens *Wied.* (*Diptère* Dolichopodidæ) *et de* Microdon *Meig.* (*Diptère* Syrphidæ) *dans le département du Calvados*, par RAYMOND POISSON. 8e série, t. 1, 1928 : *Présentation d'un* Cœnurus serialis *Gerv., forme larvaire du* Tænia serialis *Baillet* et *Notes fauniques*, par RAYMOND POISSON. *Contribution à la connaissance des* Pentatomidæ (*Hémiptères-Hétéroptères*) *de Normandie*, par RAYMOND POISSON. *A propos de deux Coléoptères myrmécophiles du genre* Atemeles *Steph.* (Staphylinidæ, aleocharinæ),

par Raymond Poisson, L. Mazetier. *Sur la rareté de plus en plus grande en Normandie de l'Hirondelle de fenêtre* (Delichon urbica *L.*) *et de l'Hirondelle de cheminée* (Hirundo rustica *L.*), par Raymond Poisson. 8e série, t. II, 1930 : *Notes biogéographiques. Documents sur la faune hémiptérologique des environs du Mans, Sarthe*, par Raymond Poisson, E. Monguillon. Caen, Imprimerie Ch. Le Tendre; 24 tirages à part 23,5 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société zoologique de France*, t. LI, nº 4, 1926 : *Note sur les crustacés amphipodes*, par Raymond Poisson, M.-L. Legueux. T. LXIV, nº 4, 1939 : *Sur une nouvelle espèce du genre* Thaumatoxena (*Diptère* Thaumatoxenidæ) *commensal des Termites* : Thaumatoxena Schmitzi, *N. SP.*, par Raymond Poisson. Paris. Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

Biogéographie : 1º *Sur certaines espèces intéressantes de la faune du canal de Caen à la mer.* 2º *Sur un bryozoaire et un lamellibranche du canal de Caen à la mer*, par Raymond Poisson et P. Rémy. Paris, Assoc. franç. pour l'avancement des Sciences, 1926; 1 fasc. 24 cm.

Arcturinella banyulensis *nov. gen.*, *nov. sp.*, *crustacé isopode nouveau* (*tribu des* Valvifera, *famille des* Arcturidæ), *capturé à Banyuls*, par Raymond Poisson, André Maury, in *Bulletin de l'Institut océanographique*, nº 573, 1931; 1 fasc. 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société scientifique de Bretagne*, fasc. I et II, 1931 : *Sur une invasion d'oiseaux à becs crochus en Normandie et dans les pays du Maine en l'An* 1618, par Raymond Poisson. Fasc. III et IV, 1931 : *Sur la présence à Rennes de* Monomorium pharaonis *L. la petite fourmi rouge des Pharaons*, par Raymond Poisson. T. XIV, nº 3-4, 1937. *A propos d'une Taupe à fourure isabelle et yeux noirs, recueillie aux environs de Rennes*, par Raymond Poisson, P. Pesson. *Présentation d'un Roi de chats observé à Rennes*, par Raymond Poisson, P. Pesson. T. XVI, nos 3-4, 1939 : *Sur une migration de la Vanesse du chardon* Pyrameis cardui *L. en Bretagne*, par Raymond Poisson, Henri des Abbayes, F. Barbotin. *Notes fauniques sur les Hémiptères aquatiques des mares, lacs et tourbières des environs de Besse-en-Chandesse* (P.-de-Dôme). *Remarque sur la distribution géographique de* Micronecta poweri *Dgl. et Scott*, par Raymond Poisson. T. XVII, nos 1-2, 1940 : *Sur la présence en Bretagne du* Lyctus (Xylotrogus) brunneus *Steph.* (*Coléoptère* Lychdæ), par Raymond Poisson. T. XVIII, nos 1-2, 1941 : *A propos d'une invasion de* Lema (*Coléoptères* Chrysomelidæ) *sur des céréales dans le département de la Mayenne*, par Raymond Poisson. T. XVIII, nos 3-4, 1942 : *Sur l'invasion de locaux d'habitation par les Glycyphages* (*Acariens tyroglyphides*), par Raymond Poisson. T. XXVII, 1952 : *Le Tarin rouge du Vénézuela* Spinus (Chrysomitris) cucullatus (*Swainson*), par Raymond Poisson; 10 fasc. 25 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 MARS 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PALÉOBOTANIQUE. — *A propos de la formation des « Coal-Balls »*.
Note (*) de M. **PAUL CORSIN** et M[lle] **JACQUELINE BARBIER**.

Le toit des veines de houille à « Coal-Balls » est d'origine marine. Or, pour expliquer la présence de radicelles dans ces nodules il faut invoquer une forêt qui a surmonté la couche végétale où se sont formées les concrétions. Donc sur cette couche tourbeuse, il s'est formé d'abord un toit continental sur lequel s'est installée la forêt qui, ensuite, a été arasée avant que ne se dépose le toit marin définitif.

Tous les paléobotanistes et tous les géologues reconnaissent maintenant que les « Coal-Balls » calcaro-magnésiens se trouvent dans des couches de charbon ayant actuellement un toit marin, que ces concrétions sont disposées sans ordre à l'intérieur de ces veines de houille et enfin qu'elles se sont individualisées dans la masse même de débris végétaux accumulés. Il n'y a donc jamais eu transport d'une partie de la masse végétale par des courants ayant plus ou moins remanié la tourbière houillère. Par conséquent, lorsqu'un «Coal-Ball» est découvert dans une couche de charbon, il est en place, c'est-à-dire au point même où il s'est formé et au lieu où se sont déposés les débris végétaux qu'on rencontre à son intérieur.

1. Lorsqu'on examine un « Coal-Ball » on remarque qu'il est formé de deux sortes d'éléments figurés, à structure conservée, englobés dans la dolomite :

1° des parties aériennes de différentes plantes, c'est-à-dire des tiges, des rachis de divers ordres, des feuilles, des folioles, des cônes fructifères des sporanges, des graines, des spores isolées, etc., qui, pour se déposer dans la lagune houillère sont tombées dans l'eau qui les a transportées, plus ou moins loin du lieu où elles ont vécu, jusqu'en un point où elles sont tombées sur le fond, donc en un mot se sont sédimentées. Ces végétaux se sont étalés à plat et les feuilles (*Sigillariophyllum*, *Lepido-*

phyllum, etc.), notamment reposent, soit par leur face supérieure, soit par leur face inférieure;

2° des organes souterrains de Lépidophytes arborescentes, *stigmaria* ou rhizomes et leurs radicelles, qui sont disposés sans ordre, s'insinuant entre les couches de végétaux sédimentés, mais aussi pénétrant le « Coal-Ball » en tous sens, s'intriquant dans les moindres interstices entre les divers organes aériens déposés et même s'acheminant à l'intérieur de ces débris végétaux. Par suite de leur nature et de leur position dans le nodule, il est évident que ces organes ont vécu au lieu même où on les trouve et en place dans l'amas végétal avant que celui-ci ne se soit concrétionné. Ils sont donc *in situ*.

Remarquons que parmi ces éléments, les premiers, étant uniquement aériens, ne pouvaient arriver à la lagune que transportés par un moyen quelconque; les seconds étaient souterrains ce qui élimine toute idée de charriage par les eaux.

Il faut donc admettre que ces débris végétaux sont les uns de première formation, les autres de seconde formation. Autrement dit les premiers, qui sont les éléments apportés, ont vécu plus ou moins loin de là et se sont sédimentés durant une première période de la vie de la tourbière houillère. Les seconds appartiennent à une période postérieure, ce sont les organes souterrains *in situ* qui sont venus s'insinuer dans ces éléments primaires.

Puisque les «Coal-Balls» se sont individualisés sur place, à l'intérieur même de la couche de débris végétaux sédimentés et que, par suite, un «Coal-Ball» représente une partie de la couche tourbeuse qui s'est conservée telle qu'elle était au moment de la consolidation de la concrétion, une conclusion s'impose : une forêt avec de grands arbres — ces rhizomes et ces radicelles appartiennent aux Lépidophytes arborescentes — est donc venue s'installer sur cette tourbière et c'est elle qui a envoyé ses racines jusque dans la masse organique sous-jacente.

2. Certaines lames minces, notamment la section n° 46 (Lomax) des Collections du Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté des Sciences de Lille effectuée dans un « Coal-Ball » provenant d'Angleterre (Moorside, Oldham), renferment : 1° d'assez rares débris de tige (*Lyginopteris oldhamia* par exemple) très aplatis, très macérés, plus ou moins désorganisés et réduits aux tissus les plus résistants (bois et sclérenchyme), de feuilles (*Sigillariophyllum* ou *Lepidophyllum*); 2° de nombreux restes végétaux finement hachés, formant presque une pâte, dans lesquels on ne reconnaît de-ci de-là que quelques cellules et qui, par suite, sont indéterminables même génériquement; 3° des mégaspores et des microspores. Dans ce sédiment de première formation s'insinuent de nombreuses radicelles qui, parfois, s'entre-pénètrent. Ces derniers éléments ont sensiblement conservé

leur volume contrairement aux autres débris ligneux qui sont excessivement aplatis. D'autre part, les tissus délicats à parois minces des radicelles ont été préservés, tandis que les tissus à parois épaissies, des tiges et autres axes seuls conservés, sont eux-mêmes altérés (ces deux dernières remarques constituent une preuve supplémentaire de la formation en deux laps de temps des organes trouvés dans les « Coal-Balls »).

D'autres lames minces (par exemple la section nº 2036 originaire de Schnabell in's Osten, Westphalie) montrent des éléments de première formation plus variés (tiges, phyllophores, rachis, feuilles diverses, etc.), non désorganisés, à peine aplatis et ayant la plupart du temps conservé tous leurs tissus, même ceux à parois très minces, entre lesquels et à l'intérieur desquels il y a des rhizomes et de très nombreuses radicelles. Remarquons qu'on n'y trouve pas de spores.

Or, les deux « Coal-Balls » dans lesquels ont été effectuées ces lames minces proviennent, semble-t-il, de deux régions fort différentes de la tourbière houillère. Le second s'est formé dans une partie de la lagune où ne s'étaient déposés que des fragments d'axes et de feuilles, à l'exclusion de toutes spores, et où, par conséquent, ces sédiments végétaux donneront plus tard une houille ligno-cellulosique [1]. Tandis que le premier s'est concrétionné, plus loin du bord de la lagune houillère, là où déjà il y avait des macrospores au milieu de fragments d'axes complètement désorganisés.

Puisqu'il y a des radicelles dans chacun de ces deux « Coal-Balls », et que par ailleurs ces concrétions proviennent de régions bien différentes de la tourbière, nous avons donc la preuve qu'une forêt houillère, secondaire par rapport à celle qui a donné les débris végétaux sédimentés, est revenue s'installer sur une grande partie de la lagune après les dépôts des sédiments organiques.

3. Mais comment une forêt a-t-elle pu s'installer là ?

Comme il n'est pas concevable que des grands arbres s'installent directement sur une couche de tourbe, il a fallu, pour qu'une forêt puisse prospérer sur des végétaux sédimentés, qu'une couche de sédiments minéraux soit apportée et ainsi serve de sol de végétation à ladite forêt. Il a donc été nécessaire que le cycle normal d'évolution de la tourbière houillère s'accomplisse, c'est-à-dire que cette tourbière soit peu à peu comblée par des apports minéraux et que, par conséquent, il se forme un toit continental [2], sur lequel s'installe une forêt qui très tôt transforme ce toit en un mur ou plus exactement en un faux-mur. Ainsi seulement on peut expliquer la présence de *stigmaria* et de leurs radicelles dans la couche de charbon et, par suite, dans les « Coal-Balls ».

4. Pour qu'il se forme des « Coal-Balls », il faut que l'eau de la mer ait été en contact direct avec la masse végétale, car le carbonate double de magnésie et de chaux (dolomite) qui a été apporté et qui a pétrifié une

partie des débris végétaux se trouve uniquement dans l'eau de mer. Par conséquent, il doit y avoir immédiatement au-dessus de la couche tourbeuse un toit marin.

5. Nous nous trouvons donc en présence de deux faits d'observation apparemment contradictoires :

1° la constatation bien reconnue qu'une couche de charbon renfermant des « Coal-Balls » possède un toit marin qui n'est pas traversé par des radicelles et, par conséquent, reste bien un toit avec ses coquilles marines caractéristiques;

2° la présence obligatoire, au-dessus d'une veine à « Coal-Balls », à un moment donné, d'un toit continental ayant très tôt été transformé en un faux-mur pour expliquer l'existence de radicelles s'étant insinuées jusque dans les sédiments végétaux qui, plus tard, ont été concrétionnés en nodules.

Or nous voyons que seul le premier de ces impératifs est réalisé puisque le toit de la couche à « Coal-Balls » est marin.

D'où la conclusion suivante : la couche de sédiments végétaux (maintenant transformée en charbon), renfermant des concrétions dolomitiques à structure conservée, a donc eu successivement deux toits de nature et d'origine différentes. D'abord un toit continental, très vite transformé en un faux-mur, sur lequel s'est installée une forêt houillère avec ses grands arbres; ce premier toit a disparu, il a été érodé en même temps que la forêt s'est trouvée arasée. Ensuite un toit marin qui est celui dont nous constatons l'existence actuellement.

6. D'où l'hypothèse suivante relative à la formation de la couche de houille, renfermant des « Coal-Balls », et par suite de ces concrétions elles-mêmes :

Après les dépôts organiques tourbeux, il s'est produit une subsidence légère dont le résultat a été la destruction de la plus grande partie de la forêt bordant la lagune, ainsi qu'une rupture du profil d'équilibre des rivières alimentant la lagune en eau. Par suite de ce déséquilibre entre la lagune et ses affluents, l'eau que ces derniers y apportent n'étant plus filtrée par la forêt bordière trop réduite, des dépôts terrigènes vont se produire et peu à peu vont combler la lagune, jusqu'à ce qu'une nouvelle forêt puisse s'installer sur cette terre plus ou moins ferme. Celle-ci prospère un certain temps. De grands arbres croissent, leurs rhizomes et leurs radicelles traversent les sédiments minéraux, puis vont pénétrer dans les sédiments tourbeux, sous-jacents.

C'est alors que sous l'effet d'une subsidence plus forte que la précédente, la mer vient envahir la forêt marécageuse, détruisant, érodant et arasant la couche de sédiments minéraux sur laquelle elle reposait et peut-être aussi détruisant une partie de la couche végétale. Ainsi la couche de sédiments

végétaux fut mise en contact avec l'eau de la mer qui a pu apporter les sels de magnésie et de chaux nécessaires à la formation des « Coal-Balls ». Ces sels se concentrèrent en certains points et donnèrent les concrétions calcaro-magnésiennes que nous retrouvons aujourd'hui. Les *stigmaria* qui ont, pour ainsi dire, conservé leur volume dans les « Coal-Balls » et les radicelles qui sont très bien préservées malgré la nature surtout parenchymateuse de leurs tissus permettent de supposer que ces concrétions se sont consolidées très tôt après la venue de la mer.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) A. Duparque, *Mém. Soc. géol. Nord*, 11, 1933, *pl. c*, p. 464.

(2) Le toit marin actuel de la couche à nodules dolomitiques n'étant pas traversé par des radicelles, nous en concluons qu'il n'a pas servi de sol de végétation à la forêt houillère de formation secondaire.

(*Laboratoire de Paléobotanique, Faculté des Sciences, Lille.*)

M. **Henri Besairie** adresse en hommage à l'Académie une notice intitulée : *L'œuvre géologique de Henri Perrier de La Bâthie, explorateur de Madagascar.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis de Broglie** :

Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité, par Mme Marie-Antoinette Tonnelat.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Arvid Hedvall** et **Hermann Staudinger** sont élus Correspondants pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la Science à l'Industrie, en remplacement de MM. *Irving Langmuir* et *Édouard Houdremont*, décédés.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par la mort du R. P. *Pierre Lejay*, pour la première ligne, M. *Georges Darmois* obtient 43 suffrages contre 2 à M. *André Lallemand.*

Pour la seconde ligne, M. *André Lallemand* obtient 37 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne............. M. **Georges Darmois.**
En seconde ligne.............. M. **André Lallemand.**

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— M. **Roger Heim**, aux Cérémonies organisées par l'Académie des Sciences de Berlin, le 14 mai 1959, à l'occasion du centième anniversaire de la mort de **Alexander von Humboldt**;

— M. **Maurice Lemoigne**, au **Congrès international sur la Maladie de Chagas**, organisé pour le cinquantième anniversaire de la découverte de celui-ci, et qui aura lieu à Rio-de-Janeiro, du 6 au 12 juillet 1959.

M. **Arnaud Denjoy** est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Genève, du 3 au 6 juin 1959, à l'occasion du **IVe Centenaire de l'Université.**

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Auger** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Eugène Darmois.*

M. **Henri Besairie** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par la mort du R. P. *Pierre Lejay.*

L'Académie est informée

— du **Second Meeting of the ad hoc Committee on Contamination by Extra-terrestrial Exploration**, qui aura lieu à La Haye, les 9 et 10 mars 1959, dans le cadre du Conseil international des Unions scientifiques;

— d'une **Conférence sur l'emploi des sources de rayonnements intenses dans l'industrie**, qui se tiendra à Varsovie, du 5 au 11 septembre 1959;

— de la publication prochaine par le Conseil d'administration de

l'Association internationale de Cybernétique des ACTES DU II[e] CONGRÈS INTERNATIONAL DE CYBERNÉTIQUE qui s'est tenu à Namur, du 3 au 10 septembre 1958.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Monographie des Madréporaires fossiles de Madagascar, par* JAMES ALLOITEAU.

2° Council of Academies of the federative people's Republic of Yugoslavia. *The Academies of science in the Federative people's Republic of Yugoslavia.*

3° *Rede des Stellvertreters des Vorsitzenden des Ministerrates Heinrich Rau auf dem Staatsakt anlässlich der* 400-*Jahr-Feier der Friedrich-Schiller-Universität Jena am* 2 *September* 1958.

4° *Influence du déséquilibre alimentaire sur la morphologie, la physiologie et l'hérédité de* Drosophila melanogaster, par MARIA VALADARES, DA COSTA.

5° *Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo*, 1857-1957, av LEIV AMUNDSEN. I.

6° ANGEL C. F. BINAGHI. *Influencia de la actividad solar sobre el desarrollo de epidemias y mortandad. — Introduccion al estudio del comportamiento de la fisiologia humana en astronautica.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Les éléments aléatoires généralisés à valeurs dans un espace vectoriel; définitions et premiers résultats.* Note (*) de M. ALBERT BADRIKIAN, présentée par M. Georges Darmois.

L'objet de cette Note est de définir les « éléments aléatoires généralisés » à valeurs dans un espace vectoriel topologique, de définir les différents modes de convergence de ces « éléments aléatoires généralisés » et de démontrer une loi des grands nombres pour les éléments aléatoires généralisés bochnériens.

1. DÉFINITIONS. — Toutes les variables aléatoires seront définies sur le même espace de probabilité Ω. La probabilité sur Ω sera notée P.

Soient X un espace vectoriel topologique sur le corps des réels (resp. des complexes), X′ son dual; un élément aléatoire généralisé à valeurs dans X est une application linéaire ξ de X′ dans un espace de variables aléatoires réelles (resp. complexes).

On notera par $\langle \xi, \alpha' \rangle$ ou $\xi_{\alpha'}$, la variable aléatoire correspondant à $\alpha' \in X'$.

Seront considérés comme identiques deux éléments aléatoires généra-

lisés ξ^1 et ξ^2 tels que, pour tout $\alpha' \in X'$ les variables aléatoires $\xi^1_{\alpha'}$ et $\xi^2_{\alpha'}$ sont égales presque partout.

Exemple important. — Un élément aléatoire généralisé ξ est dit d'ordre p, s'il définit une application linéaire faiblement continue de X' dans L^p_ω. On peut alors définir l'espérance mathématique, c'est l'image par t_ξ de la fonction constante égale à $1 (\in L^{p'}_\omega$ où p' est l'exposant conjugué de p). C'est un élément de X.

2. Convergence des éléments aléatoires généralisés. — X est un espace vectoriel topologique localement convexe, séparé. Soit $(\xi_j)_{j \in J}$ une famille d'éléments aléatoires généralisés définis sur Ω à valeurs dans X et $\mathcal{F}$ un filtre sur J. $\mathfrak{V}$ désignera un système fondamental de voisinages de zéro dans X, convexes, équilibrés, fermés.

Toutes les convergences que nous allons définir induisent des convergences pour les classes d'éléments aléatoires généralisés équivalents.

a. Convergence en probabilité. — Les éléments aléatoires généralisés (ξ_j) convergent en probabilité vers l'élément aléatoire généralisé ξ, si quels que soient le nombre réel $\varepsilon > 0$ et $V \in \mathfrak{V}$, il existe $K \in \mathcal{F}$ tel que

$$j \in K \Rightarrow P\{|\langle \xi_j - \xi, \alpha' \rangle| \leqq 1\} \geqq 1 - \varepsilon \qquad \text{pour tout } \alpha' \in V^0$$

(V^0 désigne le polaire de V).

b. Convergence en distribution. — Soit ξ un élément aléatoire généralisé à valeurs dans X; il définit une application de Ω dans $\overline{R}^{X'}$ ($\overline{R}$ désigne la droite numérique achevée) et une probabilité P_ξ (qui est une mesure de Radon) sur le compact $\overline{R}^{X'}$.

Les (ξ_j) convergent en distribution vers ξ, si les mesures P_{ξ_j} convergent vaguement vers P_ξ.

c. Convergence presque certaine pour les suites d'éléments aléatoires généralisés. — Soit $(\xi_n)_{n \in N}$ une suite d'éléments aléatoires généralisés à valeurs dans X; les ξ_n convergent presque sûrement vers ξ, si étant donné $V \in \mathfrak{V}$, les v. a. $\langle \xi_n - \xi, \alpha' \rangle$ convergent presque sûrement vers zéro, uniformément pour $\alpha' \in V^0$. Ceci peut s'exprimer comme suit :

Soit Ω'_V l'ensemble des points $\omega \in \Omega$ possédant la propriété suivante : il existe $n_0(\omega, V)$ tel que $|\langle \xi_n - \xi, \alpha' \rangle| \leqq 1$ pour tout $\alpha' \in V^0$ et tout $n \geqq n_0(\omega, V)$.

Alors pour tout $V \in \mathfrak{V}$, $P\Omega'_V = 1$.

Théorème 1. — *La convergence en probabilité implique au sens de Bernoulli (ou en distribution).*

3. La loi des grands nombres pour les éléments aléatoires généralisés bochnériens. — Définissons d'abord les éléments aléatoires généralisés bochnériens.

Soient X localement convexe, séparé et $(q_\alpha)_{\alpha \in A}$ une famille fondamentale filtrante de semi-normes définissant la topologie de F. On désigne

par $\mathcal{L}^1(X)$ l'espace des fonctions de Ω dans X, pour lesquelles chaque fonction $\omega \to q_\alpha(f(\omega))$ est intégrable pour P, muni de la famille de semi-normes $\int q_\alpha(f(\omega)\, dP(\omega)$.

$L^1(X)$ est l'espace séparé associé à $\mathcal{L}^1(X)$ et $\hat{L}^1(X)$ son complété. Les éléments de $\hat{L}^1(X)$ sont des éléments aléatoires généralisés, on dit qu'ils sont bochnériens.

THÉORÈME 2. — *Soit* X *un espace vectoriel topologique, localement convexe, séparé et complet. Si* ξ_n *est une suite d'éléments aléatoires généralisés bochnériens à valeurs dans* X, *indépendants et de même loi, la moyenne* $(1/n)\sum_{i=1}^{n}\xi_i$ converge presque sûrement vers un élément constant dans X.

En effet X est isomorphe à un sous-espace (fermé) d'un produit d'espaces de Banach $\prod_{\alpha\in A} X_\alpha$($X_\alpha$ étant muni de la norme q_α).

On désigne par π_α la projection canonique de X sur X_α. Les éléments aléatoires généralisés ξ_n définissent, pour tout $\alpha\in A$, une variable aléatoire ordinaire ξ_n^α intégrable au sens de Bochner, à valeurs dans X_α. En vertu de la loi des grands nombres dans les espaces de Banach [(1) et (2)] la suite $(1/n)\sum_{i=1}^{n}\xi_i^\alpha$ converge presque sûrement vers une constante C_α dans X_α. Les constantes C_α dans X_α, satisfont aux conditions de compatibilité des limites projectives. X étant complet, il existe un élément unique $C\in X$ tel que, pour tout $\alpha : \pi_\alpha(C) = C_\alpha$. C. Q. F. D.

(*) Séance du 9 mars 1959.
(1) Mlle MOURIER, *Thèse*, Paris, 1952.
(2) A. BADRIKIAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 882.

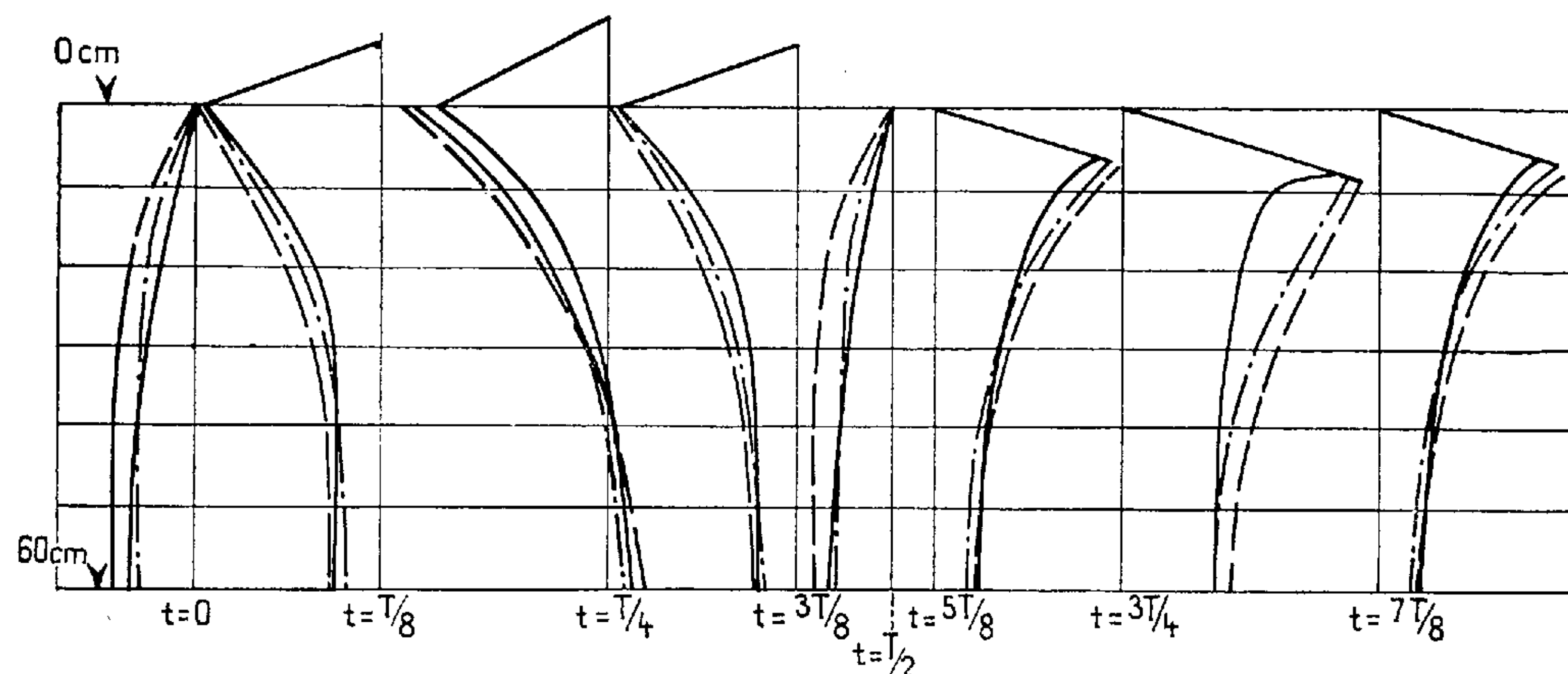
MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'interprétation théorique de quelques études expérimentales de clapotis.* Note (*) de M. **PIERRE JOLAS**, présentée par M. Henri Villat.

Lorsqu'une masse de liquide pesant, à surface libre, oscille périodiquement sur fond fixe, le contrôle expérimental des lois théoriques de l'écoulement, quand celles-ci sont connues, porte principalement sur la forme de la surface libre et la répartition des pressions.

La technique d'étude de la surface libre est maintenant au point [*cf.* (1) et (2)]. Le dépouillement systématique des résultats conduit aux conclusions suivantes [*cf.* (3) et (4)] : les oscillations du liquide sont toujours entachées d'harmoniques dont l'importance atteint parfois 15 à 20 % du phénomène fondamental. Pour mesurer celui-ci, l'analyse harmonique

préalable de l'oscillation résultante s'impose donc nécessairement. Dans les conditions courantes, l'influence des termes d'interaction entre ondes de périodes différentes, est faible, de l'ordre de 2 à 3 % et peut être négligés en première approximation. Les termes non linéaires des phénomènes purs sont, par contre, importants et il faut en tenir compte, en particulier, lors du calcul de l'amplitude théorique, qui intervient seule directement dans les formules résolutives, mais que l'on remplace souvent dans ces formules par l'amplitude du mouvement résultant.

Nous nous proposons de présenter une interprétation théorique à partir des formules approchées exactes au troisième ordre inclusivement, des mesures de pression faites par (5) dans le cas du clapotis. Un essai de (5) est caractérisé par les données suivantes : profondeur d'eau, 60 cm; longueur d'onde, 150 cm; amplitude apparente, 12 cm.



En admettant, avec Kouznetzov, que le phénomène est pur, nous avons calculé d'abord : l'amplitude théorique égale à celle du fondamental linéaire du phénomène; elle diffère par des termes du second ordre, au moins, de l'amplitude apparente, égale à la dénivellation entre crête et niveau moyen. L'amplitude théorique correspondante vaut 9,8 cm. Les répartitions théoriques de la pression dynamique ont été calculées ensuite le long du mur ventral à partir de (7) aux instants $t = n\mathrm{T}/8$ où est la période et $n = 0, 1, 2, \ldots, 7$; le niveau du liquide est supposé au niveau moyen pour $t = 0$.

Les graphiques ci-dessus permettent de comparer les résultats expérimentaux aux valeurs données par les formules du second ordre [*cf.* (5) et (6)], et celles du troisième ordre de (7) où l'on a introduit l'amplitude théorique.

On doit conclure de là que la prise en compte de la valeur théorique de l'amplitude améliore sensiblement la concordance entre profils expérimentaux et théoriques. La correction du troisième ordre, relativement

faible, améliore, en général, cette concordance. Eu égard à la présence certaine *a priori*, d'harmoniques que le calcul néglige, et à l'imprécision des appareils enregistreurs de pression, la théorie donne une interprétation satisfaisante de l'expérience. On notera l'écart anormal pour $K = 5$, résultat noté aussi par (6).

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) L. Santon et C. Marcou, *Houille Blanche*, 8, 1953, p. 411-417.
(2) L. Santon, *Proc. of 5th Conf. Coastal Engineering*, Grenoble, 1954, p. 187-207.
(3) J. Kravtchenko et L. Santon, *Actes de la VIIe Assemblée Générale de l'A. I. R. H.*, II, L. N. E. C. Lisbonne, 1957, D. 2.
(4) C. Marcou, *Actes de la VIIe Assemblée Générale de l'A. I. R. H.*, II, L. N. E. C. Lisbonne, 1957, D. 1.
(5) A. I. Kouznetzov, *Recueil des travaux de l'Institut de Génie Civil Kouibychev*, Éditions d'état, Moscou, 20, 1957, p. 38 (en russe).
(6) Rundgren, *Water Wave Force Bulletin n° 54*, *Transactions of the Royal Institute of Technology*, Stockholm, 1958.
(7) C. Carry et G. Chabert d'Hieres, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1377.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.)

HYDRAULIQUE. — *Méthode de calcul pour le tracé des parois des canaux d'amenée en courbe.* Note de M. **Enzo Levi**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans le projet d'un canal d'amenée conduisant les eaux vers un seuil déversant et dont l'entrée présente, en plan, une forme courbe, la principale difficulté réside dans la détermination de la courbure à donner au mur de guidage intérieur : si celle-ci est trop grande, l'eau décolle de la paroi en créant une zone tourbillonnaire parfois très étendue, qui trouble fortement l'écoulement sur le seuil (*fig.* 1). Si, au contraire, la courbure est trop faible, l'entonnement dans le canal se fait convenablement, mais on est alors conduit à des dimensions excessives de l'ouvrage.

En l'absence de règles permettant le calcul de la courbure du guideau, on doit faire appel au modèle réduit pour déterminer empiriquement une solution convenable.

Dans la présente Note, nous proposons une formule permettant l'établissement d'un projet lorsqu'on ne dispose pas de l'aide d'un laboratoire.

On sait que lorsqu'un courant d'eau traverse un coude de canal, le mouvement qui en résulte peut être assimilé à celui d'un vortex. Sur la figure 2, nous avons représenté la section axiale POQ d'un tel mouvement et la masse d'eau tourbillonnaire HOK qui remplit sa partie inférieure. Si la section radiale du canal d'amenée, telle que MM_0P_0P, coupe la région tourbillonnaire dans une zone MH, nous aurons la création d'un courant

troublé. Au contraire, si la section est NN_0P_0P, l'écoulement sur le seuil sera régulier.

Pour arriver à ce dernier résultat, il faut que la surface libre reste suffisamment éloignée de la zone tourbillonnaire, ce que nous pouvons obtenir en limitant convenablement la pente de la tangente TN à la surface libre dans son extrémité inférieure N. Nous partons de l'hypothèse, d'ailleurs vérifiée dans nos essais, que le mouvement dans une tranche assez éloignée du seuil, telle que NN_0P_0P, doit satisfaire avec une bonne approximation, la loi de mouvement du vortex libre (vitesses inversement proportionnelles aux distances de l'axe de rotation Oh).

Soient S_1S_2 le seuil déversant et AS_1 le guideau intérieur que, pour simplifier, nous supposerons circulaire avec un rayon r. Admettons également connus le rayon r_0 du guideau intérieur et la vitesse moyenne v_0 dans une section transversale BC, prise à peu près au centre du canal (*fig.* 3).

On peut objecter que, pour calculer v_0, il faut connaître d'avance la largeur de la section et, par suite, la valeur de r; cependant, il suffira, dans un premier calcul, de l'apprécier d'une manière approximative, et, s'il était nécessaire, d'améliorer cette première approximation avec une deuxième estimation.

Nous supposerons que la vitesse v_0 correspond à une trajectoire de rayon $(r + r_0)/2$.

Si nous appelons K une constante de proportionnalité convenable, nous pouvons écrire la loi du vortex libre

$$(1) \qquad v = \frac{K}{r}, \qquad v_0 = \frac{2K}{r + r_0}.$$

D'autre part, désignons par h les hauteurs et h_0 la charge totale : nous avons sur la surface libre (*fig.* 2)

$$h = h_0 - \frac{v_0^2}{2g} \qquad \text{ou} \qquad h = h_0 - \frac{K^2}{2gr^2}.$$

La pente de la tangente à la surface est

$$\alpha = \frac{dh}{dr} = \frac{K^2}{gr^3},$$

d'où, en éliminant la constante K par comparaison avec (1), on tire

$$(2) \qquad \frac{(r + r_0)^2}{r^3} = \frac{4\alpha g}{v_0^2}.$$

Dans le Laboratoire d'Hydraulique du Ministère des Ressources hydrauliques du Mexique, nous avons réalisé une série d'essais pour définir la courbure convenable à donner à l'entrée du déversoir du Barrage « El Marquès » dont les figures 1 et 4 montrent deux solutions. Dans la

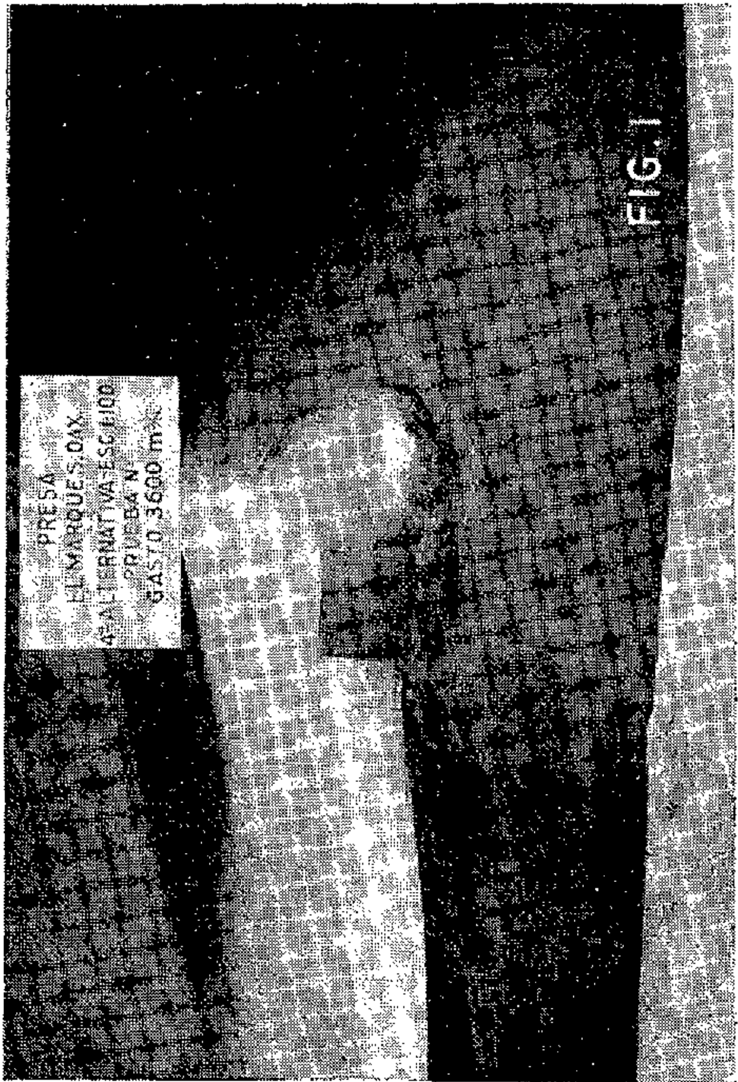


FIG. 1

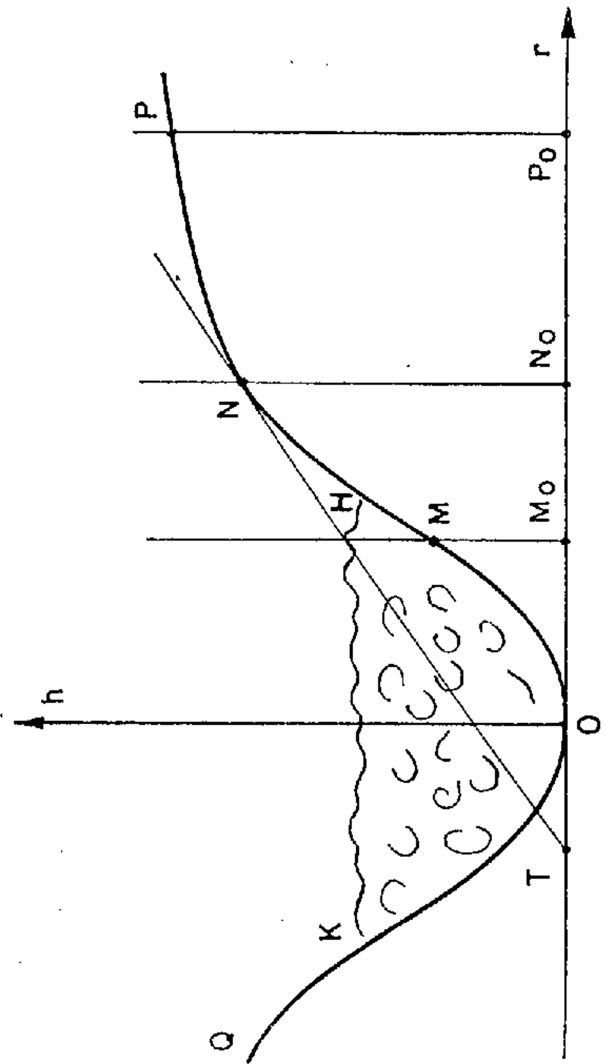


FIG. 2

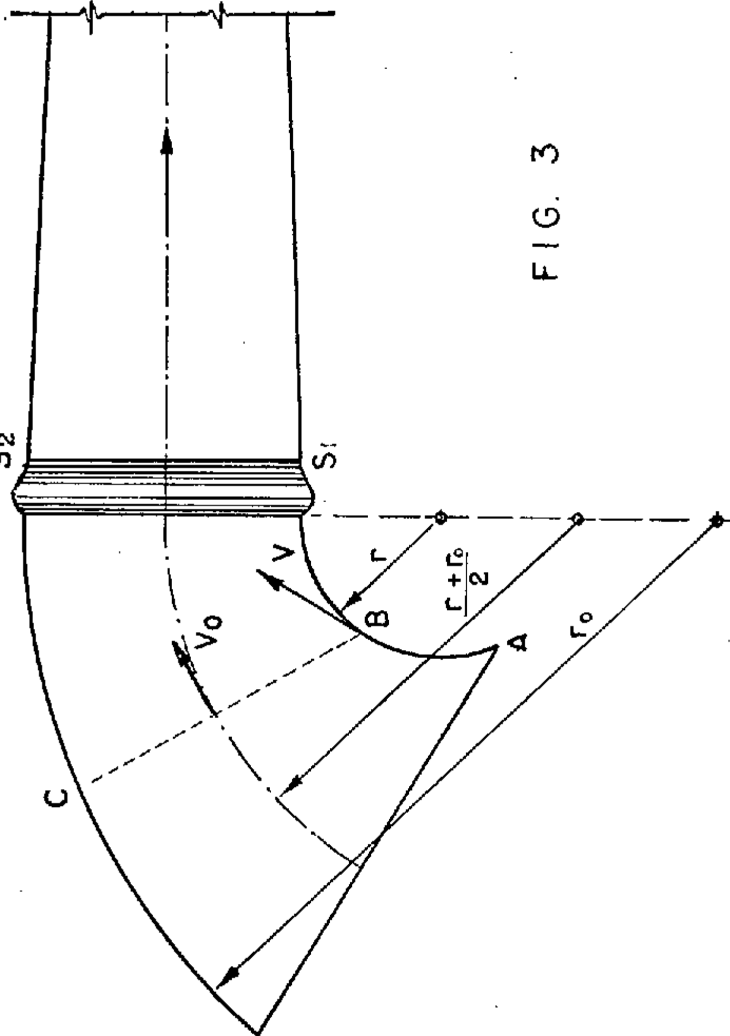


FIG. 3

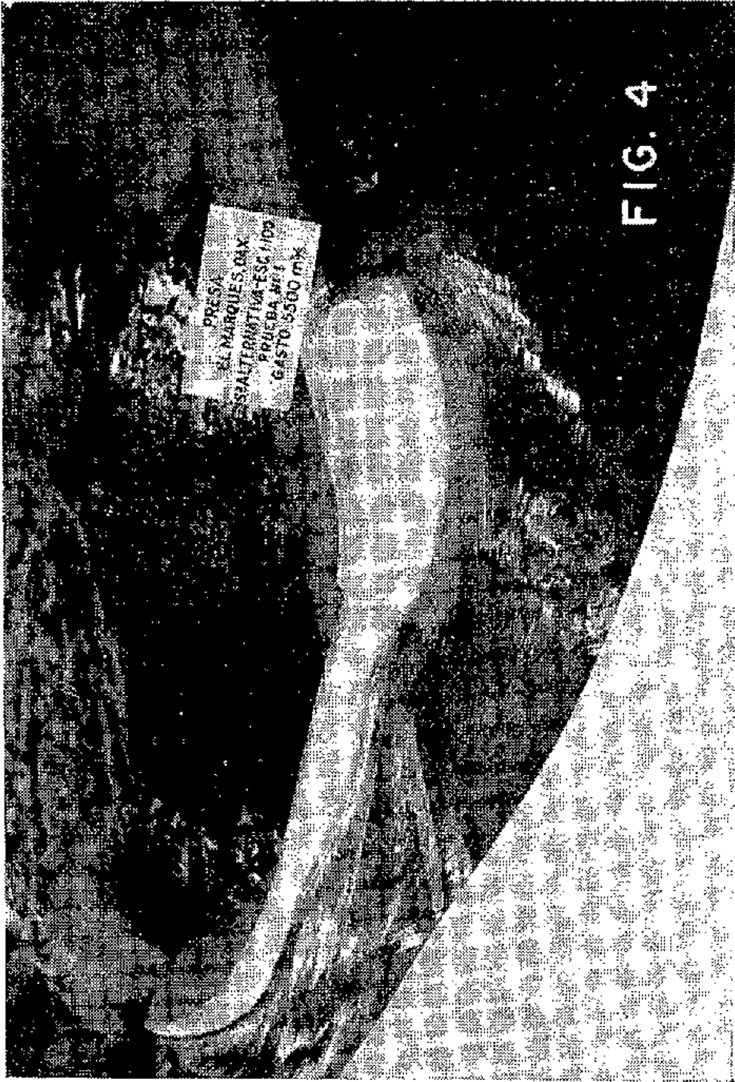


FIG. 4

solution finale (*fig.* 4), que nous considérons satisfaisante, on avait $v_0 = 4{,}6$ m/s, $r_0 = 150$ m, $r = 50$ m, et la pente α valait sensiblement 0,175. On voit que ces valeurs satisfont avec une très bonne approximation l'équation (2).

Pour un projet, le choix de α dépend du degré de régularité qu'on désire pour la surface libre; mais la valeur 0,175 peut être considérée comme très acceptable. Dans ce cas, la formule (2) devient

$$\frac{(r+r_0)^2}{r^3} = 0{,}7\,\frac{g}{v_c^2}$$

et permet de calculer le rayon r sans difficulté.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie conforme dans* C_4 *de la particule de spin maximum* 2. Note (*) de MM. **Andrei Popovici, Ion Teodoresco** et **Georges Mărgulesco**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les équations conformes (A) dans C_6 (¹) donnent dans C_4, les équations des états de spin de 2, 1, 0. Théorie non holonome, fusion des états de spin et de polarisation, double non-linéarité de type Born-Infeld (permitivité $\varepsilon\varepsilon_0$ et constante gravifique *sk* variables) et double singularité du champ (extension de la théorie de la double solution de L. de Broglie) résultent automatiquement de la théorie conforme.

1° Posons $\eta \equiv \bar{\eta}^{1/4} \equiv \mathfrak{E}\, e^{i\tau}$; soient $\mathfrak{E}^2 C_{ab}$ l'*amplitude* et $2i\tau \equiv 2k_a x^a \equiv 2\pi p_a x^a/h$ la *phase* de la métrique $G_{ab} \equiv \psi\gamma_{ab} \equiv \eta^2 C_{ab}$ de V_6 (¹), $\partial\mathfrak{E}/\partial x^\lambda \equiv \partial C_{ab}/\partial x^\lambda \equiv 0$, $p_\alpha \equiv iP_\alpha$ est l'*impulsion*, $cp_4 \equiv cP_4$ l'*énergie*, $M_5 \equiv -ip_5/c \equiv P_5/c$, $M_6 \equiv p_6/c \equiv P_6/c$ *deux masses propres* (τ, P_a, $K_5 \equiv ik_5$, $K_6 \equiv k_6$ et M_5, M_6 réels, $K^2 \equiv K_5^2 + K_6^2$, $\varkappa_{1,2} \equiv 2\sqrt{6}(K_5 \pm K_6)$, $\partial k_a/\partial x^b = 0$). $l_a^5 \equiv \pi_a \equiv \eta a_a$, $l_a^6 \equiv -\alpha\lambda_a \equiv -\alpha\eta b_a$ étant des potentiels mésiques, pour $\lambda_6 \equiv \alpha\pi_5 \equiv \alpha\eta$, $\lambda_5 \equiv \pi_6 \equiv 0$ ($\alpha \equiv \pm i$) on a

$$(1) \qquad G_{ik} \equiv h_{ik} + \pi_i\pi_k - \lambda_i\lambda_k, \qquad G_{i5} \equiv \eta\pi_i, \qquad G_{i6} \equiv -\alpha\lambda_i\eta, \qquad G_{\lambda\mu} \equiv \eta^2\delta_{\lambda\mu}.$$

Pour $\alpha_i^\lambda \equiv \partial x^\lambda/\partial\bar{x}^i$ gradients, *les équations du champ sont invariantes pour les transformations de jauge* de a_i, b_i. $\hat{C}_{bc}^a - \hat{C}_{b5}^a a_c - \hat{C}_{b6}^a b_c$ (K. Yano) est la connexion d'une V_6^4 ($\hat{C}_{bc}^a$, symboles de Christoffel pour C_{ab}); la théorie non holonome du champ (Gh. Vrănceanu) résulte donc de la théorie conforme.

2° Soient $\tau_i \equiv k_5\pi_i - \alpha k_6\lambda_i$, $\eta_a \equiv \partial \ln\eta/\partial x^a (\equiv \mathfrak{E}_a + k_a)$, $\tilde{\eta}_i \equiv \eta_i - \tau_i/\eta$ (vecteur dans V_4), $-l/2 \equiv \psi^{-1}(\eta^{\underline{i}}\psi)_{,i} + 2\eta^{\underline{i}}\tilde{\eta}_i + 2\eta^{\underline{\lambda}}k_\lambda$. a_{ik}, b_{ik}; π_{ik}, λ_{ik}; p_{ab}, q_{ab}; $\overset{1,2}{t}_{ab}$ (les roteurs de a_i, b_i; π_i, λ_i; $p'_a \equiv \eta^2 a_a \equiv G_{a5}$, $q_a \equiv \eta^2 b_a \equiv \alpha G_{a6}$; $\overset{1,2}{t}_a \equiv p'_a \pm q_a$) ont les valeurs absolues A, B; Π, Λ; p, q; $\overset{1,2}{\mathfrak{T}}$. p_{ab}, q_{ab} unifient dans C_6, $p^{\underline{ik}} \equiv \eta^2 a'^{ik}$, $q^{\underline{ik}} \equiv \eta^2 b'^{ik}$, $2\eta^2\eta_i$ et $2k_\lambda\eta^2$ (champs vectoriels et pseudoscalaires). Posons

$$z^2 \equiv \frac{u^2}{\eta^2} \equiv \Pi^2 - \Lambda^2, \qquad s^{\underline{i}} \equiv \frac{4k_\lambda p^{\underline{i\lambda}}}{\eta^2}, \qquad r^{\underline{i}} \equiv \frac{4k_\lambda q^{\underline{i\lambda}}}{\eta^2}.$$

3° Prenant dans $\psi = C^2 \mu$(1), $C^2 = 2/3$, on a $\psi = 2\mu/3 = \mu' (\equiv \psi x/2 - \beta)$. Les équations (A_a) ou (A'_a)(1) $(\sigma_{ab} = 0)$ prennent la forme

$$(\mathfrak{A}) \begin{cases} (a) \quad \mu^{\underline{i}\,\underline{k}} - \dfrac{\mu' g'^{ik}}{4} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \mathfrak{G}^{\underline{i}\,\underline{k}} + \mathfrak{E}^{\underline{i}\,\underline{k}} - K^{\underline{i}\,\underline{k}} = 0 \\ (b_1) \quad (a'^{ik}\overline{\eta})_{,k} + \overline{\eta} s^{\underline{i}} = 0, \qquad (b_2) \quad (b'^{ik}\overline{\eta})_{,k} + \overline{\eta} r^{\underline{i}} = 0 \\ (c_1) \quad \underset{1}{\psi}^2 - z^2 = 2 l \underset{1}{\psi} = 2 i z \Delta (\equiv L) \qquad \text{ou} \qquad (g'^{ik})(\psi \eta^2 \eta_i)_{,k} = \underset{1}{\psi}^2 \eta^2 \overline{k}^2, (c_{2,3}) \ \dfrac{\overset{1}{\mathfrak{T}}}{\chi_1} \equiv \dfrac{\overset{2}{\mathfrak{T}}}{\chi_2} = \underset{1}{\psi} \end{cases}$$

$(\mathfrak{A}_{b,c})$ ou $\sigma_{a\lambda} = 0$ ont la forme $\left[\overset{1,2}{t}{}^{\underline{a}\,\underline{b}} \underset{1}{\psi}\right]_{b} = \underset{1}{\psi}^2 t^{\underline{a}}/3\,C^2$. $(\mathfrak{A}c_1)$ ou $\mu'/2 = \mu/3$ résulte de $(\mathfrak{A}_a)$.

4° $(\mathfrak{A}_{c_1})$ donne pour ψ, $\psi x \equiv x'$ et pour β :

$$(2) \quad \begin{cases} \underset{1,2}{\psi} = l\left(1 \pm \dfrac{1}{\varepsilon}\right), \qquad \underset{1,2}{x'} = -l'\left(1 \pm \dfrac{1}{\varepsilon'}\right), \\ \underset{1,2}{\beta} = -l\left(1 \pm \dfrac{1}{\varepsilon''}\right) \qquad \left(\varepsilon'' \equiv \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \dfrac{2l}{l'}\right). \end{cases}$$

Posons $s \equiv (\varepsilon + 1)/(\varepsilon - 1)$, $\alpha_3 \equiv \eta^2/2\sqrt{s}$, $\alpha_{1,2} \equiv (K^2 \mp \alpha_3^2)^{1/2}$, $\overset{1}{l}/i\alpha_1 \equiv \overset{2}{l}/\alpha_2 \equiv l/\alpha_3$; on tire de $(\mathfrak{A}c_{2,3})$: $\Pi/i\alpha_1 \equiv \Lambda/\alpha_2 \equiv iz/\alpha_3$. On a dans $(\mathfrak{A}c_1)$

$$(3) \quad \frac{\underset{1}{\psi}}{\underset{1}{\Delta}} = \frac{iz}{l} = \frac{\underset{2}{\psi}}{\underset{2}{\Delta}}\left(= \frac{\Pi}{\overset{1}{l}} = \frac{\Lambda}{\overset{2}{l}}\right) = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon^2}\right)^{\frac{1}{2}} \equiv \frac{2\sqrt{s}}{(s+1)}$$

$\underset{1}{\psi}$, $iz = \underset{1}{\psi}/\sqrt{s}$, $\underset{2}{\psi} = \underset{1}{\psi}/s$ correspondent aux *états de spin* $n/2 = 0, 1, 2$ (et d'autre part, à la courbure coordonnées-durée, à la densité courant-charge et à la densité énergie-impulsion), $\underset{1}{\psi}$, $\underset{1}{\psi}\sqrt{\varepsilon}$, $\underset{1}{\psi}\varepsilon$ (ou z, $z\sqrt{\varepsilon}$, $z\varepsilon$) aux *états de polarisation* $m/2 = 0, 1, 2$ (et d'autre part, à la courbure « magnétique », « gravifique », « électrique »).

On a pour $n, m = 0, 1/2, 1, 3/2, 2$:

$$(4) \quad \begin{cases} (a) \quad \dfrac{\underset{nm}{\psi}}{\underset{00}{\psi}} \equiv \dfrac{\underset{mm}{\Delta}}{\underset{00}{\Delta}} = \dfrac{\underset{nm}{\overset{1,2}{t}_{ab}}}{\underset{00}{\overset{1,2}{t}_{ab}}} \equiv s^{-\frac{n}{4}} \varepsilon^{\frac{m}{4}}, \\ (b) \quad \dfrac{\underset{nm}{\psi}}{\underset{nm}{\Delta}} = \left(1 - \dfrac{1}{\varepsilon^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad 4 \dfrac{\underset{n+2\ m+2}{\Delta}}{\underset{nm}{\psi}} = \left(1 - \dfrac{1}{s^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

Pour $G_{ab} \equiv \tilde{\gamma}_{ab} \equiv \underset{1}{\psi}\gamma_{ab} \equiv \eta^2 C_{ab}$, $C_{ab} \equiv \hat{\gamma}_{ab}$ on tire $\underset{1}{\tilde{\psi}} = 1$, $i\tilde{z} = 1/\sqrt{s}$, $\underset{2}{\tilde{\psi}} = 1/s$ et $\underset{nm}{\eta}^2 \equiv \underset{nm}{\hat{\psi}}$. De la formule (4) résultent : *a. la fusion (non linéaire) des états de spin* $s^{-1/4}$ *(L. de Broglie) et des états de polarisation* $\varepsilon^{1/4}$; *b.* $\varepsilon\varepsilon_0 \equiv 1/c^2 \bar{\varepsilon}\bar{\varepsilon}_0$ $(\varepsilon_0 = \text{Cte})$ est *la permitivité non linéaire de type Born-Infeld* [lagrangien $L \equiv 2l^2(1 \pm 1/\varepsilon)$ dans $(\mathfrak{A}c_1)$]. Pour ε réel, dans (3), $\underset{1}{\Delta} \equiv \underset{00}{\Delta}$, $l \equiv \underset{20}{\Delta}$, $\underset{2}{\Delta} \equiv \underset{40}{\Delta}$ sont des *valeurs maxima (variables) des champs* $\underset{1}{\psi} \equiv \underset{00}{\psi}$, $iz \equiv \underset{20}{\psi}$, $\underset{2}{\psi} \equiv \underset{40}{\psi}$. Dans la métrique

$\overset{nm*}{\gamma}_{ab} \equiv \underset{nm}{\Delta}\gamma_{ab}$, on a $\underset{nm}{\Delta^{\star}} = 1$; *c.* $sk = k/\bar{s}$ (ou $s\delta^2 \equiv k/c^2\bar{s}$) est *la constante gravifique non linéaire variable* (k, Cte gravifique einsteinienne, dont la variation est postulée par P. Dirac, P. Jordan, G. Ludwig, $\delta = \sqrt{k}/c$); *d. les champs à amplitude singulière* [*double singularité* $s = \infty$ ou $\bar{s} = \infty$ ($\varepsilon = \pm 1$) et $\varepsilon = \infty$ ou $\bar{\varepsilon} = \infty$ ($s = \pm 1$)] *et continue, solutions des équations conformes* ($\mathfrak{A}$), *ont la même phase* (*extension de la théorie de la double solution de M. L. de Broglie*).

5° Les équations ($\mathfrak{A}$), *conformes* dans C_4 et *riemanniennes* dans V_4, sont non linéaires de type Einstein et Born-Infeld (M_5, M_6 quelconques) et donnent les *équations de conservation* (A′c) (¹) pour l'*énergie-impulsion* $\sigma^{\underline{ik}} \equiv \mathfrak{G}^{\underline{ik}} + \mathfrak{E}^{\underline{ik}} - K^{\underline{ik}}$ (de traces nulles dans C_4, V_4) et les *courants* $\bar{\eta}s^i$, ηr^i. On a deux champs mésiques p_{ab}, q_{ab} ou $\overset{1,2}{t}_{ab}$. ($\mathfrak{A}a, b, c$) sont des équations des états de spin 2, 1, 0 [pour $M_5 = M_6 = 0$: (1) graviton classique, (2) champ électromagnétique (Born-Infeld) et gravitomagnétique (Blakett) et (3) champ χ. Toutes les solutions g_{ik} des équations einsteiniennes classiques de la gravitation pure sont aussi des solutions des équations conformes $\mathfrak{G}^{\underline{ik}} = 0$ (H. Buchdahl).

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(¹) *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 528.

(*Chaire de Relativité, Faculté des Sciences Mathématiques et Physiques, Bucarest.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Interactions non locales et matrice de diffusion.* Note (*) de MM. **John Potter** et **Khosrow Chadan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous montrons comment, dans une interaction proton-proton qui est la somme d'une interaction locale (comprenant l'interaction coulombienne) et d'une interaction non locale séparable, on peut déterminer la partie séparable à partir de la partie locale et de la matrice de diffusion à toutes les énergies.

Considérons les interactions neutron-proton obtenues par la superposition d'une interaction locale à une interaction non locale séparable, toutes les deux étant centrales. L'un des auteurs (¹) avait montré que, moyennant certaines conditions de compatibilité, on peut determiner explicitement la partie séparable de l'interaction si l'on connaît sa partie locale et la matrice de diffusion à toutes les énergies. Nous allons généraliser ces résultats au cas des interactions proton-proton du même type. Ce problème nécessite une étude particulière du fait de la présence de l'interaction coulombienne.

Afin de simplifier la discussion, nous nous limiterons à l'onde S.

L'équation de Schrödinger radiale pour l'onde S s'écrit

$$(1)\quad \frac{d^2}{dr^2}\psi(E;r) + E\psi(E;r) = V(r)\psi(E;r) + \frac{2a}{r}\psi(E;r) + \varepsilon U(r)\int_0^\infty dr' U(r')\psi(E;r');$$

$$\hbar = 2M_r = 1, \qquad 2a = e^2 > 0, \qquad \varepsilon = \pm 1.$$

$V(r)$ est l'interaction locale purement nucléaire et $\varepsilon U(r)\, U(r')$ est l'interaction non locale séparable. Nous supposons que les interactions vérifient les conditions suivantes ([1]) :

$$\int_0^\infty r^n |V(r)|\, dr < \infty \qquad (n = 1, 2);$$

$$U(r) \underset{r \to 0}{\sim} r^{-\alpha}, \quad \alpha < \frac{3}{2}; \qquad U(r) \underset{r \to \infty}{\sim} r^{-\beta}, \quad \beta > 2.$$

Comme dans le cas neutron-proton, nous allons résoudre l'équation (1) en développant les fonctions $U(r)$ et $\psi(E;r)$ sur les fonctions propres de l'interaction locale. Considérons donc l'équation de Schrödinger « locale » :

$$(2)\qquad \varphi''(\bar{E};r) + \bar{E}\varphi(\bar{E};r) = V(r)\varphi(\bar{E};r) + \frac{2a}{r}\varphi(\bar{E};r).$$

Nous supposons que ni l'interaction locale, ni l'interaction totale n'admettent des états liés. Alors les équations (1) et (2) ne possèdent que des solutions « physiques » correspondant à des énergies positives (diffusion). Les propriétés des solutions de l'équation (2) ont été étudiées par P. Jauho ([2]). Elles se résument ainsi :

1° les solutions physiques $\varphi(\bar{E};r)$ définies par

$$\varphi(\bar{E};0) = 0, \qquad \varphi'(\bar{E};0) = 1, \qquad \bar{E} = p^2 \geq 0.$$

Ces solutions forment un ensemble complet de fonctions propres. La forme asymptotique de φ définit le déphasage « local » η_V par

$$(3)\qquad \lim_{r\to\infty}\left[\varphi(p^2;r) - \frac{A(p)}{p}\sin(pr + \eta_C(p,r) + \eta_V(p))\right] = 0,$$

$$(4)\qquad \eta_C(p,r) = -\frac{a}{p}\log 2pr - \arg\Gamma\left(1 + \frac{a}{ip}\right).$$

2° Les solutions $\varphi_\pm(p,r)$ définies par leurs formes asymptotiques

$$(5)\qquad \lim_{r\to\infty}\left[\varphi_\pm(p;r) \mp \Gamma\left(1 \mp \frac{a}{ip}\right)e^{\pm ipr \pm \frac{a}{i\pi}\operatorname{Log}2pr - \frac{\pi a}{2p}}\right] = 0.$$

La fonction $\varphi(p^2;r)$, pour chaque valeur de r, est une fonction analytique de p dans tout le plan complexe, sauf au point $p=0$. Néanmoins, elle est bornée dans tout le domaine fini du plan p. Les fonctions $\varphi_\pm(p,r)$, r fixe $(0 < r < \infty)$ sont analytiques, la première dans le demi-plan $\operatorname{Im} p \geq 0$, la seconde dans le demi-plan $\operatorname{Im} p \leq 0$, sauf toutefois au point $p = 0$.

Néanmoins elles sont bornées si l'on atteint $p=0$ en restant dans les demi-plans énumérés.

Les solutions φ et $\varphi_{\pm}$ ne sont évidemment pas linéairement indépendantes lorsque p est réel. Elles sont reliées par

$$(6)\qquad \varphi(p^2;r)=\frac{A^2(p)}{2ip}\left[\frac{\varphi_+(p;r)}{\chi(p)}+\frac{\varphi_-(p;r)}{\chi^*(p)}\right],$$

$$(7)\qquad \chi(p)=1+\int_0^\infty dr\, f_+(p;r)\,V(r)\,\varphi(p^2;r);$$

$f_+(p;r)$ est la solution de (2), sans le potentiel $V(r)$, qui a la même forme asymptotique que φ_+. La fonction $\chi(p)$ est analytique dans le demi-plan $p>0$. Elle n'a pas de zéro dans le demi-plan.

De plus

$$(8)\qquad \lim_{|p|\to\infty}|\chi(p)-1|=0,\qquad \operatorname{Im} p\geqq 0.$$

La densité spectrale $\rho(\overline{E})$ de l'espace des fonctions propres $\varphi(\overline{E};r)$ est définie par

$$(9)\qquad \frac{d\rho(\overline{E})}{d\overline{E}}=\frac{1}{\pi}\frac{p}{A^2(p)},\qquad \overline{E}=p^2>0;\qquad \frac{d\rho(\overline{E})}{d\overline{E}}=0\qquad \overline{E}<0.$$

La relation de fermeture s'écrit donc

$$(10)\qquad \int d\rho(\overline{E})\,\varphi(\overline{E};r)\,\varphi(\overline{E};r')=\delta(r-r').$$

D'autre part, l'orthogonalité des fonctions s'exprime par

$$(11)\qquad \int_0^\infty \varphi(p^2;r)\,\varphi(p'^2;r)\,dr=\delta(p^2-p'^2)\left[\frac{d\rho}{d(p^2)}\right]^{-1}.$$

Pour toute fonction de carré sommable nous pouvons donc écrire

$$(12)\qquad \begin{cases} a.\quad f(r)=\dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}dp\,\frac{p^2}{A^2(p)}\,\varphi(p^2;r)\,f(p),\\ b.\quad f(p)=\displaystyle\int_0^\infty dr\,\varphi(p^2;r)\,f(r);\end{cases}$$

et

$$(13)\qquad \int_0^\infty [f(r)]^2\,dr=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}dp\,\frac{p^2}{A^2(p)}\,[f(p)]^2.$$

Il résulte de toutes ces propriétés que la résolution de l'équation (1) peut se faire de la même façon que dans ([1]). Soit $\psi(k^2;r)$ la solution physique de cette équation. Sa forme asymptotique est

$$(14)\qquad \psi(k^2;r)\underset{r\to\infty}{\sim}\alpha\sin[kr+\eta_C(k)+\eta_V(k)+\eta_C^V(k)];$$

$\eta_U^V(k)$, le déphasage additionnel dû à l'interaction séparable est donné par :

$$(15)\qquad \frac{-2k}{\pi}\operatorname{tg}\eta_U^V(k) = F(k)\left[1 + P\int_0^\infty \frac{F(p)\,dp}{p^2-k^2}\right]^{-1},$$

$$(16)\qquad F(k) = \frac{2\varepsilon}{\pi}\frac{p^2\hat{U}^2(p)}{A^2(p)},\qquad \hat{U}(p) = \int_0^\infty dr\,U(r)\,\varphi(p^2;\,r).$$

La détermination de $U(r)$ à partir de $V(r)$ et $\eta(k)$ se fait donc de façon analogue à celle décrite dans (1). Moyennant des conditions de compatibilité identiques, nous obtenons finalement :

$$(17)\qquad F(k) = -\frac{2k}{\pi}\sin\eta_U^V(k)\,e^{\alpha(k^2)}\prod_{\alpha=1}^{\sigma}\left(1-\frac{k_\alpha^2}{k^2}\right),$$

$$(18)\qquad \alpha(k^2) = -\frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\eta_U^V(p)}{p^2-k^2}p\,dp.$$

D'où l'on tire $\hat{U}(k)$ à l'aide de (16) et ensuite $U(r)$ par la relation (12a).

(*) Séance du 16 février 1959.

(1) Kh. Chadan, *Thèse*, Paris, 1958; *Nuovo Cimento*, 10, n° 5, 1958, p. 892.

(2) P. Jauho, *Ann. Acad. Sci. Fennicæ*, A, n° 80, 1951. Remarquez les changements de notations.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La déviation des ondes par le mouvement des milieux de propagation.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée par M. Louis de Broglie.

La question de la déviation des ondes liées à des milieux de propagation, par le passage d'un de ces milieux à un autre en mouvement par rapport au premier, a été abordée en 1925 à propos de l'aberration des étoiles (1), et il a été démontré à ce propos que le phénomène de l'*aberration* tel qu'il est observé, est incompatible avec l'hypothèse de l'entraînement des ondes lumineuses par l'éther.

Cette hypothèse ayant été envisagée de nouveau récemment (2), il paraît intéressant de traiter la question de façon plus complète.

Il s'agit d'une sorte de *réfraction* à la surface de séparation des deux milieux.

Considérons une onde plane AB (à l'instant o) se propageant avec la vitesse c dans un milieu K et arrivant sous l'angle d'incidence i à la surface de séparation avec un autre milieu K′, où la vitesse de propagation est la même, mais qui est animé d'une vitesse v (le long de cette surface). Soit A le point où cette onde touche la surface de séparation, et B un point tel que BD $= c$.

Au bout du temps $t = 1$, l'onde passera par le point D, mais le point du milieu K' qui se trouvait au temps o en A se trouve en A' tel que $AA' = v$, et la droite DC, trace de l'onde au temps $= 1$, est tangente en C au cercle de rayon c et de centre A'.

Soit r l'angle CDA.

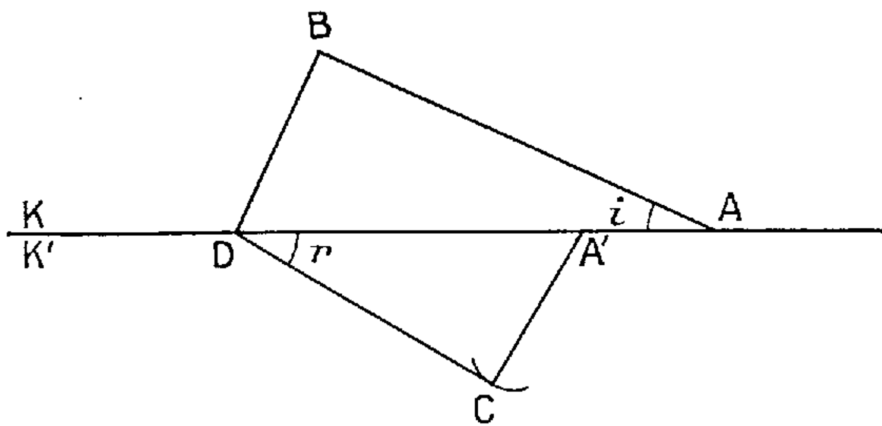
Comme $AD = AA' + A'D$, on a

$$\frac{c}{\sin i} = v + \frac{c}{\sin r}.$$

D'où

$$\sin r = \frac{c \sin i}{c - v \sin i}.$$

Si v est très petit par rapport à c, et si i n'approche pas de $\pi/2$, la déviation est très faible et si l'on pose $\varepsilon = r - i$, on a $\varepsilon = (v/c) \sin i \operatorname{tg} i$ (en négligeant les termes en v^2/c^2).



Cette formule montre que :

a. Par rapport au système de référence K, il y a *toujours* une déviation appréciable, sauf si $i = 0$.

b. Si plusieurs couches sont superposées, les déviations s'ajoutent à chaque surface de séparation.

Pour n déviations avec des vitesses $v_1, v_2, \ldots, v_n$ extrêmement faibles, et des surfaces de séparation parallèles, on peut considérer i comme constant et la déviation est, au total, $(V/c) \sin i \operatorname{tg} i$, en appelant V la vitesse $v_1 + v_2 + \ldots + v_n$.

c. Cette déviation n'a aucun rapport avec l'*aberration* astronomique. Celle-ci est, en effet, $(v/c) \sin \theta$, θ étant l'angle de la direction de l'étoile observée avec la vitesse de la lunette à l'instant considéré. Dans l'hypothèse où l'éther voisin de la Terre serait totalement entraîné par la Terre, il n'y aurait aucune « aberration » des rayons lumineux au passage dans la lunette, au sens classique du mot. Si l'on suppose — ce qui semble vraisemblable — que la surface de séparation (ou les surfaces) est parallèle au plan de l'écliptique, les angles i et θ sont *complémentaires*. Les deux formules $(v/c) \sin i \operatorname{tg} i$ et $(v/c) \sin \theta$ sont donc incompatibles.

En particulier, l'aberration est, en fait, maximum pour $\theta = \pi/2$ (elle

est alors de l'ordre de 20″), ce qui correspond à $i = 0$, c'est-à-dire à une « déviation » nulle d'après le calcul précédent.

Si l'angle i augmente et se rapproche de $\pi/2$, il se produit un phénomène analogue à la « réflexion totale » dans l'étude classique de la réfraction. En effet, à partir d'un angle limite $i = \lambda$ tel que $c/\sin\lambda = c + v$ ou $\sin\lambda = c/(c+v)$ la construction précédente n'est plus possible, et les ondes ne peuvent plus pénétrer d'un milieu dans l'autre. Cet angle correspond à la déviation maximum pour des vitesses c et v données.

Pour $c = 300\,000$ k-sec (vitesse de la lumière) et $v = 30$ k-sec (vitesse de la Terre sur son orbite), cette déviation serait de l'ordre du grade ou du degré (plus exactement 0° 48′ ou 0 ᴳ90ᶜ), ce qui est très supérieur à toutes les « aberrations » constatées.

Les résultats qui précèdent, concernant la « déviation des ondes par le mouvement des milieux », ne peuvent donc s'appliquer à la propagation de la lumière, puisqu'ils sont, dans ce cas, infirmés par l'expérience. Mais ils peuvent avoir leur application pour toutes les ondes *liées* à des milieux de propagation, telles que : ondes mécaniques, sons et ultrasons.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) A. Metz, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 495.

(2) Datzeff, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 827 et 891 et A. Metz, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2197. M. Datzeff affirme qu'en passant d'un milieu K dans un autre K′ en mouvement par rapport à K, l'onde « conserve sa direction par rapport à K ».

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Notion de mouvement interne dans les masses fluides relativistes en rotation.* Note de M. **Maurice Kléman**, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant deux points particuliers (centre de masse et centre de matière) du corps fluide relativiste, on décrit un mouvement moyen où l'expression de l'énergie de rotation est simple. Dans le cas du mouvement moyen de Weyssenhoff, on retrouve la loi générale de proportionnalité de l'énergie et de la fréquence.

1. Dans une Note précédente, nous avons montré qu'on peut attacher au centre de masse [1] un repère mobile qui dépend de 16 paramètres $b_\mu^{(\xi)}$ liés par 10 relations. L'origine de ce repère est au centre de masse, animé de la vitesse unitaire constante $u_\mu = G_\mu/M_0$. On introduit des vitesses angulaires relativistes $\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu} = \dot{b}_\mu^{(\xi)} b_\nu^{(\xi)}$ et l'on se place dans ce repère pour étudier la vitesse unitaire w_μ d'un point M du fluide suivant une ligne de courant (l), temps propre τ. Si τ_0 désigne le temps propre du centre de masse et K_ν le vecteur joignant le centre de masse au point M considéré, on a

$$\frac{d\tau}{d\tau_0} w_\mu = u_\mu + K_\nu \omega_{\mu\nu} + \frac{d}{d\tau_0}(K'_\xi) b_\mu^{(\xi)}. \tag{1}$$

(Le signe prime désigne les projections sur les axes du repère mobile.) De cette manière, lorsque le centre de masse décrit l'axe central, on peut lui lier tout point de (l) et l'on a une expression du mouvement de M par rapport à celui du centre de masse et du repère mobile. Cette expression dépend de six paramètres arbitraires, qui jouent sur les $\omega_{\mu\nu}$.

2. Il est bien évident qu'on peut étudier de la même manière le mouvement de M par rapport à n'importe quel point X décrivant une ligne (L), sans qu'il soit d'ailleurs besoin que (L) soit une ligne de courant du fluide (une ligne de courant est définie comme une solution des équations du mouvement $\partial_\nu T_{\mu\nu} = 0$, devant satisfaire des valeurs particulières de x_μ et w_μ). Si l'on désigne par θ le temps propre de X, v_μ sa vitesse unitaire, L_μ le vecteur joignant X au point M considéré, $a_\mu^{\xi)}$ les 16 variables du repère lié à X et $\varpi_{\mu\nu} = \dot{a}_\mu^\xi a_\nu^{\xi)}$ les vitesses angulaires, on aura, de même que plus haut :

$$\frac{d\tau}{d\theta} w_\mu - v_\mu = \varpi_{\mu\nu} L_\nu + \frac{dL'_\xi}{d\theta} a_\mu^{\xi)}. \tag{2}$$

Par la suite, nous nommerons centre de densité de matière (ou plus rapidement centre de matière) le point X; cette dénomination appelle quelques remarques.

D. Bohm et J.-P. Vigier ([1]) ont montré qu'on peut attacher à un fluide relativiste un point remarquable autre que le centre de masse classique ([2]), point lié à la densité de courant $j_\mu = D w_\mu$ $(\partial^\mu j_\mu = 0)$, mais que ce « centre de matière » n'est pas un tenseur, qu'il dépend de la vitesse de l'observateur par rapport au fluide. Pour donner un sens covariant précis à ce point, il faut donc l'attacher à un hyperplan particulier, ce sera Π_0, $(G_i = 0)$. D'où la définition :

$$\left[\int_{\Pi_0} j_4^0 \, dv^0\right] X_\mu^0 = \int_{\Pi_0} j_4^0 x_\mu^0 \, dv^0, \tag{3}$$

où l'exposant o indique que les variables sont prises dans le repère Π_0. Puis dans tout système d'axes, le centre de matière relatif au repère Π_0 sera obtenu en faisant une transformation de Lorentz sur X_μ^0, ce que nous notons X_μ. Le centre de matière, en général, ne décrit par une ligne de courant du fluide. Par la suite, nous n'aurons pas à utiliser les propriétés particulières du centre de matière impliquées par (3). Nous appellerons donc centre de matière tout point pour lequel nous écrivons une équation telle que (2), l'article de D. Bohm et J.-P. Vigier montrant qu'on peut définir un tel point ayant un sens physique précis.

3. Dans notre Note précédente, nous avons montré la signification physique de l'annulation du dernier terme de (2), c'est la rotation pure autour du centre de matière. Ici aussi nous ferons cette hypothèse, y joignant en plus celle de Weyssenhoff ([3]). On choisira M au centre de masse,

et $d\tau_0/d\theta$ de telle sorte qu'au centre de matière corresponde le centre de masse de l'hyperplan Π_0. C'est donc étudier le mouvement du centre de masse autour du centre de matière, dans l'hyperplan Π_0. Ces diverses hypothèses permettent d'écrire

$$(4) \qquad \begin{cases} \dfrac{d\tau_0}{d\theta}u_\mu - v_\mu = \varpi_{\mu\alpha}R_\alpha = \dfrac{dR_\mu}{d\theta}, \\ \mathfrak{M}_{\mu\nu}v_\mu = 0 \qquad \text{(Weyssenhoff)}, \\ \dfrac{d\tau_0}{d\theta} = -(v_\alpha u_\alpha). \end{cases}$$

En multipliant la première de ces équations par $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$, et en remarquant que $\mathfrak{M}_{\mu\nu}u_\mu = M_0 R_\nu$, il vient

$$(5) \qquad -(G_\alpha v_\alpha)R_\nu = \mathfrak{M}_{\mu\nu}\varpi_{\mu\alpha}R_\alpha.$$

Nous allons calculer $\mathfrak{M}_{\mu\nu}\varpi_{\mu\alpha}R_\alpha$ dans le système d'axes particulier où $G_i = 0$. Dans ce système d'axes, nous avons $\mathfrak{M}_{4i} = -G_0 R_i$, $R_4 = 0$, $\mathfrak{M}_{12} = iS_3$ ([4]), où S_μ désigne le vecteur spin, indépendant par rapport au temps et au point où il est calculé. Il vient :

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{\mu i}\varpi_{\mu j}R_j = R_i(&\mathfrak{M}_{21}\varpi_{21} + \mathfrak{M}_{31}\varpi_{31} + \mathfrak{M}_{23}\varpi_{23} + \mathfrak{M}_{14}\varpi_{14} + \mathfrak{M}_{24}\varpi_{24} + \mathfrak{M}_{34}\varpi_{34}) \\ &+ \frac{i}{2}(S_1R_1 + S_2R_2 + S_3R_3)\varepsilon_{ijk}\varpi_{jk}, \\ \mathfrak{M}_{\mu 4}\varpi_{\mu j}R_j = 0.& \end{aligned}$$

Sous forme covariante, cela s'écrit

$$(6) \qquad \mathfrak{M}'_{\mu\nu}\varpi_{\mu\alpha}R_\alpha = \frac{1}{2}R_\nu(\mathfrak{M}_{\alpha\beta}\varpi_{\alpha\beta}) + \frac{i}{2}\varepsilon_{\nu\alpha\beta\gamma}\varpi_{\alpha\beta}u_\gamma(R_\mu S_\mu).$$

Cette quantité devant être égale à $-(G_\alpha v_\alpha)R_\nu$, et comme il n'y a aucune raison de supposer $(i/2)\,\varepsilon_{\nu\alpha\beta\gamma}\varpi_{\alpha\beta}u_\gamma$ colinéaire à R_ν, on en conclut que $R_\mu S_\mu = 0$ pour le centre de densité de matière dans le cas de Weyssenhoff. Cette proposition se vérifie d'ailleurs d'une autre manière. Utilisant la décomposition de $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$

$$\mathfrak{M}_{\mu\nu} = R_\mu G_\nu - R_\nu G_\mu + \frac{i}{2M_0}\varepsilon_{\mu\nu\alpha\beta}S_\alpha G_\beta,$$

on en tire d'abord $\mathfrak{M}_{\mu\nu}S_\mu = (R_\mu S_\mu)\,G_\nu$, puis multipliant par u_ν,

$$(R_\mu S_\mu)(u_\alpha v_\alpha) = -\mathfrak{M}_{\mu\nu}v_\mu S_\nu = 0. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

On obtient en fin de compte

$$(7) \qquad m = -G_\alpha v_\alpha = \frac{1}{2}\mathfrak{M}_{\alpha\beta}\varpi_{\alpha\beta} = T.$$

4. T est bien l'énergie de rotation de la masse fluide relativiste. D. Bohm et J.-P. Vigier ont montré ([1]) que le centre de masse décrit autour du centre

de matière un mouvement circulaire de fréquence ω proportionnelle à m. Ces divers résultats justifient l'utilisation de $(1/2)\,\mathfrak{M}_{\alpha\beta}\varpi_{\alpha\beta}$ comme terme de rotation dans le lagrangien (5) de la masse fluide. $(1/2)\,\mathfrak{M}_{\alpha\beta}\varpi_{\alpha\beta}$ est d'ailleurs la généralisation relativiste de l'énergie de rotation classique $(1/2)\,(\bar{\bar{\mathrm{I}}}.\vec{\omega})\vec{\omega}$.

(1) D. Bohm et J. P. Vigier, *Phys. Rev.*, 109, n° 6, 1958, .
(2) C. Möller, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 11, 1949, p. 251.
(3) J. Weyssenhoff, *Acta Phys. Polonica*, 9, 1947.
(4) M. Kléman, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1718 et 1831.
(5) F. Halbwachs, P. Hillion et J. P. Vigier, *Nuovo Cimento*, 10e série, 10, 1958, p. 817.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un système d'équations d'ondes non linéaires généralisant les équations de la théorie du corpuscule de spin $\hbar/2$.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un modèle d'équation d'ondes non linéaire décrivant globalement un système interprétable comme un corpuscule de spin $\hbar/2$ et un champ vectoriel associé. Solutions ondes planes et dégénérescences de ce modèle.

Dans des Publications antérieures (1), j'ai introduit un nouveau formalisme généralisant la théorie des particules à spin de Dirac-Fierz. Dans ce formalisme qui admet différents modèles, les corpuscules élémentaires sont décrits par les solutions d'équations d'ondes constituées par des systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaires. Je voudrais ici attirer l'attention sur un modèle particulier généralisant les équations de Dirac décrivant le corpuscule de spin $\hbar/2$. Ce modèle peut être considéré comme représentant au moyen d'un champ unique, à la fois un corpuscule de spin $\hbar/2$ et un champ vectoriel dont il serait la source.

Ce système corpuscule-champ est décrit par deux spineurs de Van der Waerden, soient ξ^l et $\eta^l\,(l = 1, 2)$ et un spineur mixte du second ordre $\zeta_{\dot{l}m}\;(\dot{l}, m = 1, 2)$, vecteur ou pseudovecteur. Ces spineurs sont liés par le système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaire

$$(1)\qquad \begin{cases} \partial_{\dot{l}m}\xi^m = \varkappa_1\zeta_{\dot{l}p}\eta^p, & \partial_{\dot{l}m}\eta^m = \varkappa_2\zeta_{\dot{l}p}\xi^p, \\ \partial_{\dot{l}\dot{m}}\zeta^{\dot{m}}{}_p + \zeta_{p\dot{m}}\zeta^{\dot{m}}{}_l = \varkappa_3(\xi_l\eta_p + \xi_p\eta_l) \end{cases}$$

$\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ désignant trois constantes réelles.

On détermine complètement les solutions ondes planes de ce système en écrivant que ξ^l, η^l, $\zeta_{\dot{l}p}$ sont des spineurs fonctions d'une seule variable,

soit

$$u = \mathrm{K}ct - (\vec{\mathrm{K}}\,\vec{x}) = \mathrm{K}_\mu x^\mu = \frac{1}{2}\mathrm{K}_{lm}x^{lm},$$

$$\mathrm{K}_\mu \mathrm{K}^\mu = \mathrm{K}_0^2, \qquad \mathrm{K}_{l\dot{m}}\mathrm{K}^{\dot{m}p} = \mathrm{K}_0^2\,\delta_l^p.$$

Posant

$$(2) \qquad \xi^l = a^l\varphi_1(u), \qquad \eta^l = b^l\varphi_2(u), \qquad \zeta_{lm} = c_{lm}\,\varphi_3(u),$$

les fonctions φ_1, φ_2, φ_3 sont liées par le système différentiel

$$(3) \qquad \begin{cases} \varphi'_1 = \varepsilon_1\varphi_2\varphi_3, \qquad \varphi'_2 = \varepsilon_2\varphi_1\varphi_3, \qquad \varphi'_3 = \varepsilon_3\varphi_1\varphi_2 \\ (\varepsilon_i = +1,\ \varepsilon_j = \varepsilon_k = -1;\ i, j, k = 1, 2, 3). \end{cases}$$

λ_1 et λ_2 ($|\lambda_1| < |\lambda_2|$) désignant deux constantes réelles, la solution générale de (3) s'écrit

$$(4) \quad \varphi_i = \lambda_1\,\mathrm{sn}\left(\lambda_2 u + \alpha_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \qquad \varphi_j = \lambda_1\,\mathrm{cn}\left(\lambda_2 u + \alpha_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \qquad \varphi_k = \lambda_2\,\mathrm{dn}\left(\lambda_2 u + \alpha_0, \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right).$$

Les spineurs constants a^l, b^l, c_{lm} sont alors solutions du système

$$(5) \qquad \begin{cases} \mathrm{K}_{lm}a^m = \varepsilon_1\varkappa_1 c_{lp}b^p, \qquad \mathrm{K}_{lm}b^m = \varepsilon_2\varkappa_2 c_{lp}a^p; \\ \mathrm{K}_{l\dot{m}}c^{\dot{m}}{}_p + \mathrm{K}_{p\dot{m}}c^{\dot{m}}{}_l = \varepsilon_3\varkappa_3(a_l b_p + a_p b_l). \end{cases}$$

La résolution de ce système conduit à la condition $\varepsilon_1\varepsilon_2\varkappa_1\varkappa_2 > 0$ (ou $\varepsilon_1\varepsilon_{\varkappa_1} = \varepsilon_2\varepsilon_{\varkappa_2}$). Cette condition étant satisfaite, on obtient, en désinant par u^l un spineur arbitraire,

$$(6) \qquad \begin{cases} a^l = \sqrt{|\varkappa_1|}\,u^l, \qquad b^l = \sqrt{|\varkappa_2|}\,u^l, \\ c_{lp} = \dfrac{\varepsilon_3\varkappa_3\sqrt{|\varkappa_1\varkappa_2|}}{\mathrm{K}_0^2}\mathrm{K}_l^{\cdot m}u_m u_p + \dfrac{\varepsilon_1\varepsilon_{\varkappa_1}\mathrm{K}_{lp}}{\sqrt{|\varkappa_1\varkappa_2|}}. \end{cases}$$

La combinaison des constantes (6) et des solutions (4) du système (3) nous conduit à deux types de solutions ondes planes de (1).

a. Solutions du type électron de Dirac. — Les fonctions d'ondes principales sont ξ^l et η^l, $\varepsilon_1 = +1$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -1$, $\varkappa_1\varkappa_2 < 0$. Posant

$$\lambda_1 = \lambda\sqrt{|\varkappa_3|} \quad (0 < |\lambda_1| < 1), \qquad \lambda_1 u^l = v^l,$$

on obtient dans ce cas

$$(7) \qquad \begin{cases} \xi^l(u) = \sqrt{|\varkappa_1|}\,v^l\,\mathrm{sn}\left(u + \alpha_0, \lambda\sqrt{|\varkappa_3|}\right) \\ \eta^l(u) = \sqrt{|\varkappa_2|}\,v^l\,\mathrm{cn}\left(u + \alpha_0, \lambda\sqrt{|\varkappa_3|}\right) \\ \zeta_{lp}(u) = \left[-\dfrac{\varepsilon_{\varkappa_3}\sqrt{|\varkappa_1\varkappa_2|}}{\lambda^2\mathrm{K}_0^2}\mathrm{K}_l^{\cdot m}v_m v_p + \dfrac{\varepsilon_{\varkappa_1}\mathrm{K}_{lp}}{\sqrt{|\varkappa_1\varkappa_2|}}\right]\mathrm{dn}\left(u + \alpha_0, \lambda\sqrt{|\varkappa_3|}\right). \end{cases}$$

Pour $\varkappa_3 = 0$, $\zeta_{lp} = \zeta_{lp}^0 = \varepsilon_{\varkappa_1}\mathrm{K}_{lp}/\sqrt{|\varkappa_1\varkappa_2|}$,

$$\xi^l(u) = \sqrt{|\varkappa_1|}\,v^l\sin u, \qquad \eta^l(u) = \sqrt{|\varkappa_2|}\,v^l\cos u.$$

Les fonctions $\xi^l(u)$ et $\varphi_l(u) = \zeta^0_{lp}\,\eta^p(u)$ satisfont du point de vue des ondes planes aux équations

$$\partial_{lm}\xi^m = \varkappa_1\varphi_l, \qquad \partial_{lm}\varphi^m = \varkappa'_1\xi_l \qquad \text{avec} \quad K_0^2 = \varkappa_1\varkappa'_1.$$

b. Solutions de type vectoriel principal. — Les fonctions d'ondes principales sont η^l et ζ_{lm} (ou ξ^l et ζ_{lm}), $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -1$, $\varepsilon_3 = +1$, $\varepsilon_{\varkappa_1} = \varepsilon_{\varkappa_2}$. Posant

$$\lambda_1 = \lambda\sqrt{|\varkappa_1|} \quad (0 < |\lambda_1| < 1), \qquad v^l = \sqrt{|\varkappa_1|}\,u^l,$$

on obtient

$$(8) \qquad \begin{cases} \xi^l(u) = v^l\,\mathrm{dn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_1|}\right), \qquad \eta^l(u) = \lambda\sqrt{|\varkappa_2|}\,v^l\,\mathrm{cn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_1|}\right), \\ \zeta_{lp}(u) = \lambda\left[\sqrt{|\varkappa_2|}\,\dfrac{\varkappa_3}{K_0^2}\,K_l{}^m v_m v_p - \dfrac{\varepsilon_{\varkappa_2} K_{lp}}{\sqrt{|\varkappa_2|}}\right]\mathrm{sn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_1|}\right) \end{cases}$$

Pour $|\varkappa_1| \to 0$,

$$\mathrm{dn}\left(u, \lambda\sqrt{|\varkappa_1|}\right) \to 1 \qquad \text{et} \qquad \xi^l = v^l = \xi^l_{(0)} = \text{Cte}$$

$$\eta^l = \lambda\sqrt{|\varkappa_2|}\,v^l\cos u, \qquad \zeta_{lp} = \lambda\left[\sqrt{|\varkappa_2|}\,\frac{\varkappa_3}{K_0^2}\,K_l{}^m v_m v_p - \frac{\varepsilon_{\varkappa_2}}{\sqrt{|\varkappa_2|}}K_{lp}\right]\sin u.$$

Nous écrirons alors

$$\zeta_{lp} = H_{lp} + E_{lp} \qquad \text{avec} \qquad H_{lp}\xi^p = 0, \qquad K_{l\dot m}E^{\dot m}{}_p + K_{p\dot m}E^{\dot m}{}_l = 0.$$

Posant

$$\varphi_l = \zeta_{lp}\xi^p_{(0)} = E_{lp}\xi^p_{(0)}, \qquad \chi_{\underline{lp}} = \xi^{(0)}_l\eta_p + \xi^{(0)}_p\eta_l$$

le système (8) donne

$$\partial_{lm}\eta^m = \varkappa_2\varphi_l, \qquad \partial_{l\dot m}\varphi^{\dot m} = \varkappa'_2\eta_l \qquad (K_0^2 = \varkappa_2\varkappa'_2),$$

$$\partial_{lm}\chi^{\underline{mp}} = 2\varkappa'_3\xi_l{}^p, \qquad \partial_{lm}H^{\dot m}{}_p + \partial_{p\dot m}H^{\dot m}{}_l = \varkappa_3\chi^{\underline{lp}} \qquad (K_0^2 = \varkappa_3\varkappa'_3).$$

Pour $\varkappa_1 = 0$ le système (8) est donc équivalent du point de vue des ondes planes à deux systèmes décrivant l'un par η^l et φ_l un corpuscule de spin $\hbar/2$, l'autre par $\chi_{\underline{lp}}$ et $H_l{}^p$ un champ de corpuscules de spin $\hbar$.

Les solutions (7) et (8) nous permettent d'obtenir facilement les équations du second ordre satisfaites par les ondes planes $\xi^l(u)$, $\eta^l(u)$ et $\zeta_{lp}(u)$. Ce sont :

Pour les solutions (7) du cas (*a*) :

$$\square\,\xi_l - K_0^2(1 - \lambda^2|\varkappa_3|)\,\xi_l + 2|\varkappa_1\varkappa_2|\,\zeta_{l\dot p}\,\zeta^{\dot p q}\xi_q = 0,$$

$$\square\,\eta_l - K_0^2\eta_l + 2|\varkappa_1\varkappa_2|\,\zeta_{l\dot p}\,\zeta^{\dot p q}\eta_q = 0,$$

$$\square\,\zeta_{lp} - K_0^2(2 - \lambda^2|\varkappa_3|)\,\zeta_{lp} + 2|\varkappa_1\varkappa_2|\,\zeta_{lm}\zeta^{\dot m q}\zeta_{\dot q p} = 0$$

Pour les solutions (8) du cas (*b*) :

$$\square\,\xi_l + \lambda^2|\varkappa_1|K_0^2\xi_l - 2|\varkappa_1\varkappa_2|\,\zeta_{l\dot p}\,\zeta^{\dot p q}\xi_q = 0,$$

$$\square\,\eta_l + K_0^2\eta_l - 2|\varkappa_1\varkappa_2|\,\zeta_{l\dot p}\,\zeta^{\dot p q}\eta_q = 0,$$

$$\square\,\zeta_{lp} + K_0^2(1 + \lambda^2|\varkappa_1|)\,\zeta_{lp} - 2|\varkappa_1\varkappa_2|\,\zeta_{lm}\zeta^{\dot m q}\zeta_{\dot q p} = 0.$$

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2581 ; 248, 1959, p. 1129 et article à paraître au *Journal de Physique*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la description collective de la résonance géante.* Note de M. **Georges Monsonego**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le modèle collectif de Goldhaber et Teller et ses différentes formulations ([1]), expliquent l'absorption dipolaire dans l'effet photonucléaire comme un effet collectif. Par ailleurs, Wilkinson ([2]) rend compte de ce même phénomène en supposant un effet direct entre nucléon et photon incident. Peu de tentatives ([3]) ont, jusqu'à présent, été tentées pour unifier le modèle collectif avec le modèle des couches dans l'étude des oscillations dipolaires électriques. Nous nous proposons d'explorer, d'un point de vue uniquement méthodologique, les possibilités d'application des méthodes utilisées par Bohr et Mottelson dans le cas des rotations et des vibrations quadripolaires au cas des vibrations dipolaires. Pour cela nous utilisons la méthode générale de Jean et Touchard ([4]) qui permet de transformer l'hamiltonien $H(\ldots r_i;\ \ldots p_i \ldots) = \sum_i (p_i^2/2m) + V$ du noyau en un nouvel hamiltonien

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}',$$

où $\mathcal{H}_c$ décrit les vibrations dipolaires, $\mathcal{H}_{\text{int}}$, les autres modes de mouvement intrinsèques des nucléons et $\mathcal{H}'$ représente les interactions entre oscillations collectives et mouvements intrinsèques.

Prenons pour variables collectives canoniquement conjuguées

$$(1) \qquad \begin{cases} r = \displaystyle\sum_{K=1}^{A} t_K r_K \\ p = \dfrac{ZN}{A} \displaystyle\sum_{K=1}^{A} t_K p_K \end{cases} \qquad \text{où} \quad t_K = \begin{cases} \dfrac{1}{Z} \text{ pour les protons} & K = 1 \ldots Z, \\ -\dfrac{1}{N} \text{ pour les neutrons} & K = Z + 1 \ldots A. \end{cases}$$

Supposons que les potentiels ne dépendent pas des vitesses, nous avons

$$[\vec{r}, H] = \frac{ih}{M}\vec{p} \qquad \text{avec} \quad M = m\frac{ZN}{A}.$$

Effectuant sur H les deux transformations unitaires

$$(2) \qquad U_1 = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\pi}.\vec{r}} \qquad \text{et} \quad U_2 = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\alpha}.\vec{p}},$$

r et p deviennent les variables conjuguées α et π qui, par la suite, joueront le rôle de variables collectives et l'hamiltonien H devient

$$(3) \qquad \mathcal{H} = \left(H - \frac{1}{2M}\vec{p}^2\right) + \frac{1}{2M}\vec{\pi}_2 - \frac{1}{2\hbar^2}\sum_{i<j}\left[p_i^i[p_j^j, H]\right]\alpha_i\alpha_j + \frac{i}{\hbar}[\vec{p}, H]\vec{\alpha} + \ldots,$$

avec la condition supplémentaire

$$(3') \qquad r\psi = 0,$$

ψ étant fonction propre de (3). Nous prendrons comme hamiltonien d'ordre zéro du problème

$$(4) \qquad \mathcal{H}^0 = \left(\mathrm{H} - \frac{1}{2\mathrm{M}}\vec{p}^2\right) + \frac{1}{2\mathrm{M}}\vec{\pi}^2 + \frac{1}{2}\mathrm{C}\vec{\alpha}^2 \qquad \text{avec} \quad \mathrm{C} = -\frac{1}{\hbar^2}\langle [p_i[p_i, \mathrm{H}]] \rangle,$$

en nous plaçant dans le cas d'un noyau à symétrie sphérique, la moyenne étant prise sur les états intrinsèques. Nous ne garderons dans $\mathcal{H}'$ que le premier terme $(i/\hbar)[\vec{p}, \mathrm{H}]\vec{\alpha}$. Remarquons qu'en utilisant le potentiel de l'oscillateur harmonique la séparation se fait exactement et l'on obtient rigoureusement (4) avec $\mathrm{C} = \mathrm{M}\omega^2$. Dans tout ce qui suit, nous négligerons les forces d'échange.

L'excitation dipolaire correspond à la transition de l'état fondamental décrit par $\Psi_0 = \psi_0(\ldots \vec{r}_i \ldots)\varphi_0(\vec{\alpha})$ à l'état décrit par $\Psi = \psi_0(\ldots \vec{r}_i \ldots)\varphi_1(\vec{\alpha})$ puisque l'opérateur transition dipolaire est $e(\mathrm{ZN/A})\vec{\alpha}$. Tout revient pour le calcul de la section efficace totale intégrée au calcul de l'élément de matrice entre l'état S et P de l'oscillateur. On trouve aisément

$$\sigma(\gamma) = 2\pi^2 \frac{\mathrm{ZN}}{\mathrm{A}} \frac{e^2}{\hbar c}\left(\frac{\hbar^2}{m}\right),$$

résultat donné par la règle des sommes, auquel on pouvait s'attendre, puisque cette transition collective épuise entièrement la somme des dipôles.

Le choix de la partie potentielle de H est, d'après (4), de particulière importance pour le calcul de C. Dans le cas d'un potentiel d'interaction $\sum_{i<j} \mathrm{V}(r_{ij})$ sans forces d'échange nous obtenons en passant à l'espace des moments, en supposant le noyau sphérique

$$(5) \qquad \mathrm{C} = -\left(\frac{\mathrm{ZN}}{\mathrm{A}}\right)^2 \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \sum_{i<j} (t_i - t_j)^2 \int \varphi(k)\, k_z^2\, e^{ik(r_i - r_j)}\, d^3k,$$

où $\varphi(k)$ est la transformation de Fourier de $\mathrm{V}(r_{ij})$. (5) montre que notre formalisme ne retient que la contribution due aux forces proton-neutron, car $\mathrm{C} \neq 0$ pour $t_i \neq t_j$. Cela correspond bien à notre hypothèse de départ. Les résultats du tableau I ont été obtenus en supposant la densité constante à l'intérieur du noyau (défini par $\mathrm{R} = r_0 \mathrm{A}^{1/3}$ avec $r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm) nulle à l'extérieur. Les effets de surface ont été négligés. Avec ces hypothèses, il est par ailleurs facile de montrer que l'interaction $\mathcal{H}'$ est nulle en moyenne :

TABLEAU I.

	Puits.	Yukawa.	Gauss.
Résonance $\hbar\Omega$............	$\left(\frac{2\mathrm{V}_0\hbar^2}{4m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{b}{r_0^2}\right)^2 \mathrm{A}^{-\frac{1}{6}}$	$\left(\frac{3\mathrm{V}_0\hbar^2}{2\mu^2 r_0^4 m}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{A}^{-\frac{1}{6}}$	$\left(\frac{3\mathrm{V}_0\hbar^2\beta^2}{4r_0^4 m}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{A}^{-\frac{1}{6}}$
Profondeur de puits (MeV).	37	60	60

La deuxième ligne du tableau I montre le bon accord avec l'expérience (loi de résonance en $A^{-1/6}$) et la troisième ligne calculée dans le cas du cuivre nous montre la parfaite corrélation avec les profondeurs de puits usuellement adoptés.

La largeur de raies donnée par

$$\Gamma_0 \leq M_2 \qquad \text{avec} \quad M_2 = \sum_{n \neq n'} |\langle n' | H' | n \rangle|^2 \quad (^5),$$

$|n'\rangle$ représente l'état $\Psi_0\Phi_1$ et $|n\rangle$ tous les autres états. Nous ferons le calcul dans le cadre du modèle des couches en prenant pour potentiel $V_K = (1/2)\, m\omega^2 r_K^2 + D l_K^2$ et en supposant le noyau magique. A cause de (3′) nous ne retiendrons que ceux des termes qui sont proportionnels à D. Le calcul nous donne :

$$M_2 = \frac{5\,ZN}{A}\left(\frac{\omega}{\omega_{\text{collectif}}}\right) l_K^2 |D|^2 [n_1(N'_k + l'_k + 3)(l'_k + 1)^3 + n_2(N'_k - l'_k + 2)\, l'^3_k],$$

n_1 étant le nombre de particules pouvant subir la transition $N_k \rightarrow N'_k + 1$, $l'_k \rightarrow l'_k + 1$; n_2 étant le nombre de particules pouvant subir la transition $N'_k \rightarrow N'_k + 1$, $l'_k \rightarrow l'_k - 1$; le calcul donne 3 MeV pour ^{16}O et 3,3 MeV pour ^{40}Ca.

Notre formalisme nous a permis aussi de traiter le cas des noyaux déformés et d'obtenir une corrélation entre l'élargissement ou le dédoublement de la raie [*cf.* aussi Okamoto ([6])].

Nous retrouvons donc les aspects généraux de l'absorption dipolaire dans l'effet photonucléaire. D'autres études plus particulières et l'application à plusieurs cas d'espèce seront donnés ultérieurement.

([1]) GOLDHABER et TELLER, *Phys. Rev.*, 74, 1958, p. 1046; STEINWEDEL et JENSEN, *Z. Nat.*, 5*a*, 1950, p. 413; FERENTZ, GELL-MANN et PINES, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 836 (L).

([2]) WILKINSON, *Proceedings of the 1954 Glascow Conference*, 1954, p. 161.

([3]) FUJITA, *Prog. theor. Phys.*, 16, n° 2, 1956, p. 112; BRINK, *Nuclear Physics*, 4, 1957, p. 215.

([4]) JEAN et TOUCHARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1001; *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 8.

([5]) *Theory of Quantum Radiation*, Heitler.

([6]) OKAMOTO, *Prog. theor. Phys.*, 15, 1956, p. 75.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Évaluation de la fonction de distribution binaire d'un gaz quantique imparfait. Méthode générale.* Note (*) de MM. **LÉOPOLDO COLIN** et **JEAN PERETTI**, transmise par M. Louis Néel.

Nous indiquons une méthode générale permettant d'évaluer la fonction de distribution binaire $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ en fonction de la température T et de la fugacité z. Cette méthode nécessite le calcul de l'intégrale d'essaim généralisée $A^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

1. Soit $S_N(\vec{r}'_1, \ldots, \vec{r}'_N; \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ la matrice densité [ou propagateur ([2]), ou somme de Slater] d'un système de N particules de Bose-Einstein ou Fermi-Dirac. Elle est liée, en l'absence d'interaction à celles, $S_1(\vec{r}'_i; \vec{r}_i)$, des N particules, par la relation [*cf.* ([1])] :

$$(1) \qquad S_N = \frac{1}{N!} \,\text{dét}^{\pm}[S_1(\vec{r}'_1; \vec{r}_1) S_1(\vec{r}'_2; \vec{r}_2) \ldots S_1(\vec{r}'_N; \vec{r}_N)],$$

où dét$^{\pm}$ est un permanent ou un déterminant suivant la statistique choisie. Dans le cas d'une interaction $V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ symétrique vis-à-vis des coordonnées $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N$, on définit la fonction $W_N(\vec{r}'_1, \ldots, \vec{r}'_N; \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ par la relation

$$(2) \qquad W_N = N!\, S_N.$$

A l'aide de cette fonction, la fonction de partition Z_N et la fonction de distribution binaire $\rho_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ s'expriment ainsi

$$(3) \qquad Z_N = \frac{1}{N!} \int W_N(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N; \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)\, d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N.$$

$$(4) \qquad \rho_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{Z_N (N-2)!} \int W_N(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N; \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)\, d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N.$$

En principe W_N peut être représentée par une série infinie dont le $n^{\text{ième}}$ terme fait intervenir le produit de n propagateurs correspondant à des particules libres; si l'on y remplace ces propagateurs par leurs équivalents classiques [expression entre crochets dans (1)], on obtient la fonction W_N^{cl} classique. V étant symétrique, on a

$$(5) \qquad W_N = \sum P' (\pm)^{P'} W_N^{(\text{cl})},$$

où $\sum P'$ est la somme des termes obtenus par permutation des coordonnées finales dans $W_N^{(\text{cl})}$ [*cf.* ([3])].

2. W_N, classique ou quantique, s'exprime ([3]), ([4]), ([5]) en fonction des fonctions d'essaim U par

$$(6) \qquad W_N = \sum_{\{\nu_k\}} \prod_{i=1}^{N} U_{\nu_i}[\{\nu_i\}],$$

où $\sum_{\{\nu_k\}}$ représente toutes les décompositions exhaustives possibles distinctes de l'ensemble des particules $\{N\}$ en sous-ensembles $\{\nu_k\}$ disjoints non vides de ν_k particules et $\prod_{i=1}^{N}$ le produit de tous les U_{ν_i} correspondant à une décomposition donnée. Les équations (6) constituent en fait la définition des U et peuvent être aisément inversées [*cf.* ([5])].

Pour ce qui nous concerne, les particules 1 et 2 jouent un rôle particulier, et la classification des sous-ensembles vis-à-vis de 1 et 2, donne la relation

$$(7)\quad \begin{aligned} W_N = & \sum_{p=0}^{N-2} \sum_{\{p\}} U_{p+2}[1+2+\{p\}]W_{N-(p+2)}[\{s\}] \\ & + \sum_{p,q=0}^{p+q=N-2} \sum_{\{p\},\{q\}} U_{p+1}[1+\{p\}]U_{q+1}[2+\{q\}]W_{N-(p+q+2)}[\{t\}]; \\ & \{s\}+\{p\}+1+2=\{t\}+\{p\}+\{q\}+1+2=\{N\}. \end{aligned}$$

L'intégration de (7) sur les particules muettes $\{3, 4, \ldots, N\}$ donne, avec l'aide de (3) et (4),

$$(8)\quad Z_N\rho_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{p=0}^{N-2} A_p^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)Z_{N-(p+2)} + \sum_{p,q=0}^{p+q=N-2} A_p^{(1)}(\vec{r}_1)A_q^{(1)}(\vec{r}_2)Z_{N-(p+q+2)},$$

où $A^{(1)}$ et $A^{(2)}$ sont des intégrales d'essaim généralisées :

$$(9)\quad \begin{cases} A_p^{(1)}(\vec{r}) = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int U_{p+1}(\vec{r}, \vec{t}_1\ldots\vec{t}_p; \vec{r}, \vec{t}_1\ldots\vec{t}_p)\, d\vec{t}_1\ldots d\vec{t}_p = (p+1)b_{p+1}, \\ A_p^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int U_{p+2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{t}_1\ldots\vec{t}_p; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{t}_1\ldots\vec{t}_p)\, d\vec{t}_1\ldots d\vec{t}_p. \end{cases}$$

Ces intégrales sont différentes des intégrales définies par de Boer [6], mais nous paraissent plus utiles. b_p est la $p^{\text{ième}}$ intégrale de Mayer [7], [4].

3. $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N$ étant la grande fonction de partition, la moyenne ρ de ρ_N sur un grand ensemble est donnée par

$$(10)\quad \rho = \sum_{N=2}^{\infty} \rho_N \frac{z^N Z_N}{\Xi} = F^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + F^{(1)}(\vec{r}_1)F^{(1)}(\vec{r}_2),$$

avec

$$(11)\quad \begin{cases} F^{(1)} = \displaystyle\sum_{p=0}^{\infty} (p+1)b_{p+1}z^{p+1} = \rho_0 \quad \text{(densité moléculaire)}, \\ F^{(2)} = \displaystyle\sum_{p=0} A_p^{(2)} z^{p+2}. \end{cases}$$

Le problème se réduit au calcul des $A_p^{(2)}$, à l'aide de l'équation (5). Un calcul de ce genre a été effectué quand V est un potentiel de sphères impénétrables et sera publié par ailleurs.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) K. Husimi, *Proc. Math. Phys. Soc. Japan*, 22, 1940, p. 264.

(2) E. W. Montroll et J. C. Ward, *Phys. Fluids*, 1, 1958, p. 55.

(3) K. Huang, T. D. Lee et C. N. Yang, *Stevens Conference on Many-Body Problem*, 1957.
(4) B. Khan et G. E. Uhlenbeck, *Physica*, 5, 1938, p. 399.
(5) J. Mayer et E. Montoll, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 2.
(6) J. de Boer, *Rep. Prog. Phys.*, 12, 1949, p. 305.
(7) J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 67.

(Institute for Fluid Dynamics and Applied Mathematics, University of Maryland, College park, Maryland, U. S. A. et Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Université de Grenoble.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Lumière de recombinaison par l'intermédiaire d'impuretés dans le germanium.* Note (*) de Mme **Arlette Gosnet**, MM. **Olivier Parodi** et **Claude Benoit a la Guillaume**, présentée par M. Louis de Broglie.

Deux raies d'émission, à 0,707 et 0,734 eV, sont attribuées à des recombinaisons directe et indirecte par l'intermédiaire de niveaux d'impuretés. Une troisième raie, à 0,714 eV, peut être attribuée à la recombinaison d'un exciton indirect.

L'allure des bandes d'énergie, dans le germanium, est donnée par la figure 1. A basse température, les électrons libres sont concentrés en B, les trous libres en A. Ils peuvent se recombiner par des processus divers. Nous ne considérerons, dans cette étude, que les processus radiatifs suivants :

1. *Recombinaison bande à bande*, A-B (1), (2). — Cette transition est interdite au premier ordre (les règles de sélection exigent que $\Delta\vec{k} = 0$). Elle pourra avoir lieu au second ordre avec émission simultanée d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{k}_m$ (à basse température, la probabilité d'absorption d'un phonon est négligeable). Soient E_G la largeur de la bande interdite et $\hbar\omega_P$ l'énergie du phonon émis, le photon émis aura une énergie $\hbar\omega_0 = E_G - \hbar\omega_P$.

2. *Recombinaison d'un exciton indirect.* — Un électron et un trou libres peuvent se lier, par attraction coulombienne, à l'état d'exciton. Ils peuvent ensuite se recombiner avec émission simultanée d'un photon et d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{k}_m$. Soit E_{ex} l'énergie de liaison de l'exciton, l'énergie du photon émis sera $\hbar\omega'_0 = E_G - \hbar\omega_P - E_{ex}$.

3. *Recombinaison par l'intermédiaire d'un niveau d'impureté* (3). — Un électron lié à un atome d'impureté peut se recombiner avec un trou libre. Pour un tel électron lié, le vecteur d'onde $\vec{k}$ n'est plus un « bon nombre quantique ». La transformée de Fourier $\Phi(\vec{k})$ de sa fonction d'onde présentera, dans le cas d'un atome donneur, un maximum aigu en D, mais ne sera pas rigoureusement nulle en F. Par contre, la probabilité de transition directe F-A, processus du premier ordre, est beaucoup plus grande que la probabilité de transition indi-

recte avec émission de phonon D-A. Un calcul très sommaire, qui fera l'objet d'une communication ultérieure, donne, comme rapport des intensités, $I_{F-A}/I_{D-A} \simeq 1,4$. Soit E_I l'énergie d'ionisation de l'impureté, on doit s'attendre à observer deux raies d'énergie

$$\hbar\omega_1 = E_G - E_I - \hbar\omega_P \quad (\text{D-A}), \qquad \text{et} \qquad \hbar\omega_3 = E_G - E_I \quad (\text{F-A}).$$

Résultats expérimentaux. — Le dispositif utilisé est celui mis au point par C. Benoit à la Guillaume ([2]), ([3]).

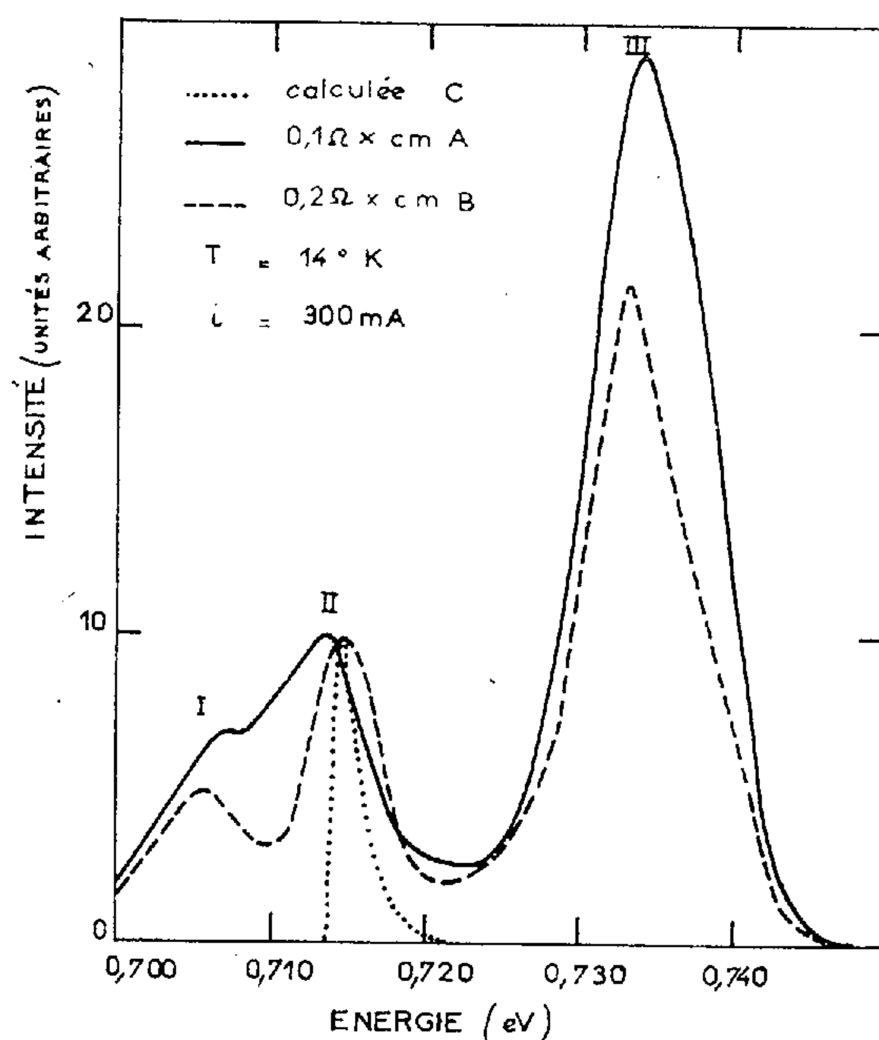


Fig. 1. — Bandes d'énergie dans le germanium.

Nous avons porté sur la figure 2 les résultats obtenus avec deux spécimens dopés à Sb de résistivité voisine de 0,1 Ω.cm (courbe A) et de 0,2 Ω.cm (courbe B). On observe trois raies (I, II, III). Les courbes obtenues ont été normalisées sur la raie II.

Les intensités des raies I et III varient comme la densité d'impuretés, et elles ont la même cinétique. A très fort courant, ces deux raies disparaissent, en même temps qu'on observe un changement de régime dans la jonction qui correspond à un phénomène d'ionisation des impuretés par chocs. Il semble donc raisonnable de les attribuer à une recombinaison par l'intermédiaire de niveaux d'impuretés. Les positions des maxima de ces raies sont données par le tableau I en unités de 10^{-3} eV.

TABLEAU I.

	$\hbar\omega_I$.	$\hbar\omega_{II}$.	$\hbar\omega_{III}$.	E_{31}.	E_{21}.	E_I.	E_G.
A..........	707	713,6	734	27	6,6	9,1	743
B..........	705,8	715	733,2	27,4	9,2	11,7	744,4

$E_{31} = \hbar(\omega_{III} - \omega_I)$; $E_{21} = \hbar(\omega_{II} - \omega_I)$.

La valeur de E_{31} est en bon accord avec l'énergie d'un phonon longitudinal acoustique, $(27,5 \pm 0,5).10^{-3}$ eV ([4]), ([7]). On peut donc interpréter les raies I et III par les transitions A-D et A-F.

Nous avons tracé sur la figure 2 une courbe d'émission C calculée d'après les résultats d'absorption de MacFarlane et al. ([4]). La contribution principale provient de la partie de la courbe que ces auteurs attribuent à une absorption avec formation d'exciton. La courbe C coïncide en position avec la raie II. Il

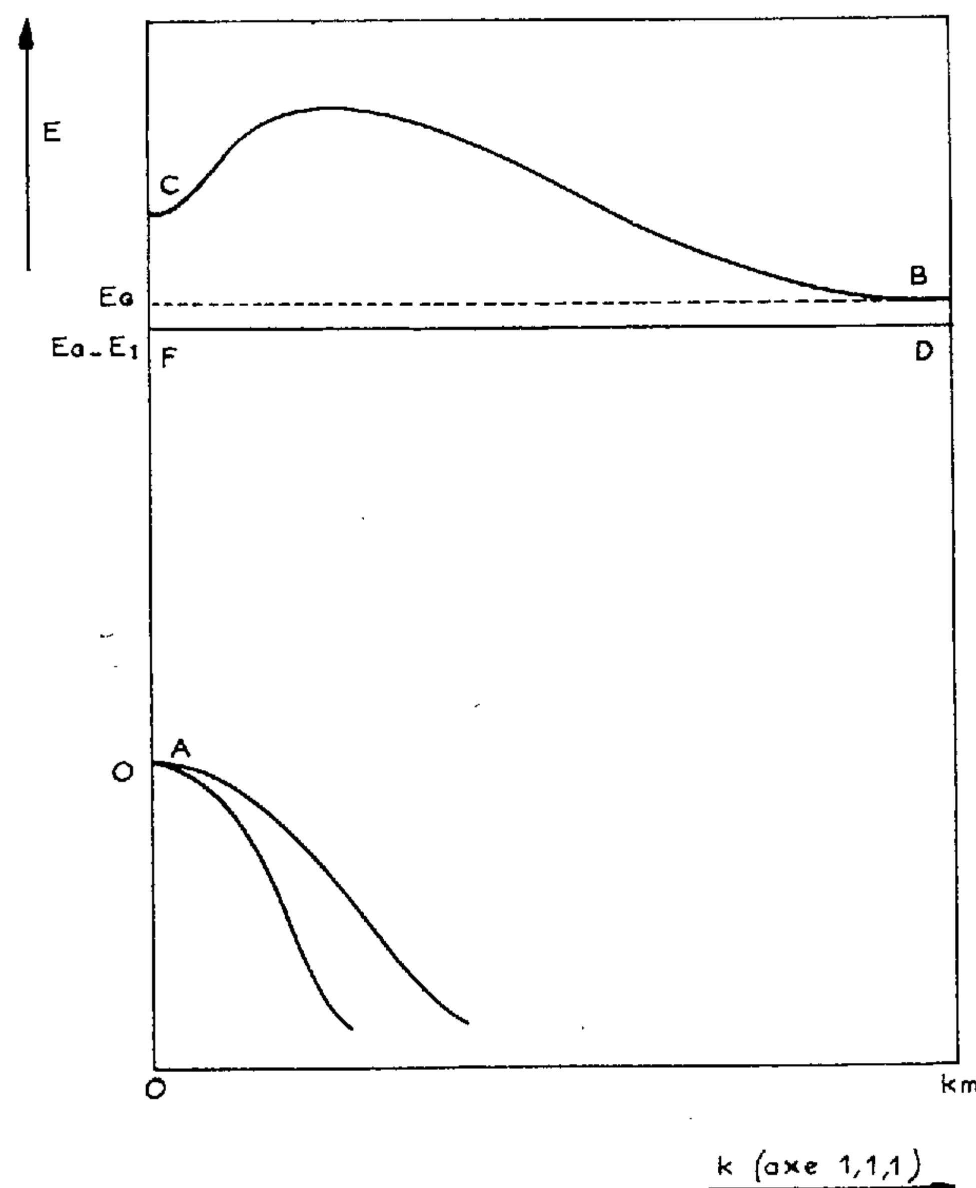


Fig. 2. — Spectres d'émission.

semble donc raisonnable d'attribuer cette raie à la recombinaison radiative d'un exciton indirect. La meilleure détermination de son énergie de liaison est $E_{ex} = (2,5 \pm 0,4).10^{-3}$ eV ([5]). Le tableau I donne les énergies E_I et E_G :

$$E_I = \hbar(\omega_{II} - \omega_I) + E_{ex}, \qquad E_G = \hbar\omega_{II} + E_{ex} + \hbar\omega_P - \frac{1}{2}kT,$$

en tenant compte de la largeur des raies. Les valeurs trouvées sont compatibles avec les valeurs généralement admises :

$$E_I = 9,8.10^{-3}\text{ eV} \quad ({}^6), \qquad E_G = (744 \pm 0,1).10^{-3}\text{ eV} \quad ({}^5).$$

(*) Séance du 26 janvier 1959.

([1]) J. R. HAYNES et H. B. BRIGGS, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p 647; R. NEWMANN, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1313.

(2) C. Benoit a la Guillaume, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 704; C. Benoit a la Guillaume, *Thèse*, juin 1958.

(3) A. Gosnet, *D. E. S.*, novembre, 1958.

(4) G. G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington et V. Roberts, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1377.

(5) B. Lax, L. M. Roth et S. Zwerdling, Communication au Congrès de Rochester, août 1958; S. Zwerling, B. Lax, L. M. Roth et K. J. Button, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 477.

(6) H. Y. Fan, P. Fisher et A. K. Ramdas, Communication au Congrès de Rochester, août 1958.

(7) B. N. Brockhouse et P. K. Iyengar, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 747.

MAGNÉTISME. — *Diffusion des neutrons froids par le fluorure de manganèse* (MnF_2). Note (*) de M. **Daniel Cribier**, Mme **Magda Ericson**, MM. **Bernard Jacrot** et **Gobalakichéna Sarma**, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie la diffusion de neutrons de 4,5 Å par MnF_2. La largeur en énergie de la raie diffusée tend vers zéro avec le vecteur diffusion. Les expériences confirment la théorie de De Gennes du phénomène.

Les neutrons interagissent par l'intermédiaire de leur moment magnétique avec les spins des ions ou des atomes magnétiques. Les sections efficaces de diffusion qui en résultent sont du même ordre de grandeur que les sections efficaces nucléaires et sont donc aisément mesurables.

La diffusion des neutrons par une substance paramagnétique présente, ainsi que l'a montré Van Vleck (1), un caractère inélastique dû à l'existence de forces d'échange entre les ions magnétiques. Le spectre en énergie des neutrons diffusés a, selon Van Vleck, une forme gaussienne dont le deuxième moment est donné par

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{2}{3} z S(S+1)\left(\frac{2J}{\hbar}\right)^2,$$

$\hbar\omega$ est le changement d'énergie des neutrons;
J, l'intégrale d'échange;
S, le spin de l'ion magnétique;
z, le nombre de voisins magnétiques.

De Gennes (2) a montré que ce résultat n'est vrai que pour les grands angles de diffusion tels que $Kb > \pi$, si b est la distance entre voisins magnétiques et K la longueur du vecteur diffusion. Aux petits angles de diffusion par contre, le spectre en énergie des neutrons diffusés a une forme de Lorentz dont la largeur tend vers zéro lorsque l'angle de diffusion tend vers zéro.

On sait (3) que la section efficace par unité d'énergie des neutrons diffusés est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\varepsilon} = \left(\frac{ge^2}{m_0 c^2}\right)^2 \frac{1}{3\pi\hbar} \frac{k'}{k} |f(K)|^2 \sum_{\vec{R}} \int e^{i(\vec{K}.\vec{R}-\omega t)} \gamma_{\vec{R}}(t)\, dt,$$

$g = 1,91$, moment magnétique du neutron, mesuré en magnétons nucléaires;

$e^2/m_0 c^2$, rayon classique de l'électron;

ε, énergie des neutrons diffusés, $\vec{k}'$ leur vecteur d'onde;

$\vec{k}$, vecteur d'onde des neutrons incidents;

$\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$, vecteur diffusion, $K = |\vec{K}|$;

$\hbar\omega$, changement d'énergie des neutrons lors de la diffusion;

$f(K)$, facteur de forme, égal à 1 pour $K = 0$.

La somme $\sum_{\vec{R}}$ est étendue à tous les atomes magnétiques du réseau.

Le calcul de Van Vleck revient à négliger les corrélations entre deux spins différents. En réalité, la fonction de corrélation *instantanée* se réduit à une fonction $\delta(\vec{r})$ mais les corrélations entre deux spins différents considérés à des instants différents ne sont pas nulles.

Si K est grand, la quantité $e^{i\vec{K}.\vec{R}}$ a un comportement rapidement oscillatoire, les termes correspondant à $\vec{R} \neq 0$ se compensent, on peut négliger les corrélations entre spins différents. Au contraire, si K est petit ou voisin d'un vecteur du réseau réciproque, il faut tenir compte des corrélations entre tous les ions.

Les expériences faites jusqu'ici (4) étudiaient le spectre diffusé à des angles de diffusion pour lesquels les calculs de Van Vleck sont applicables.

Nous avons étudié expérimentalement la diffusion des neutrons par du fluorure de manganèse MnF_2 en poudre. Nous avons effectué en particulier des mesures à des angles tels que $Kb < \pi$.

Les neutrons incidents sont rendus approximativement monochromatiques par un sélecteur mécanique (5). La longueur d'onde incidente moyenne est 4,5 Å. Nous avons mesuré par une méthode de temps de vol le spectre des neutrons diffusés à plusieurs angles.

La figure 1 représente le spectre en énergie des neutrons diffusés à un angle de 23°, ainsi que le spectre des neutrons incidents.

La figure 2 représente la largeur à mi-hauteur du spectre diffusé pour des neutrons incidents monocinétiques. La courbe est calculée d'après les formules données par de Gennes, les points sont déduits des spectres

mesurés expérimentalement. Nous avons effectué des mesures aux températures de 300 et 600° K.

La largeur tend bien vers zéro pour les petits angles de diffusion. La largeur expérimentale est en bon accord avec celle calculée.

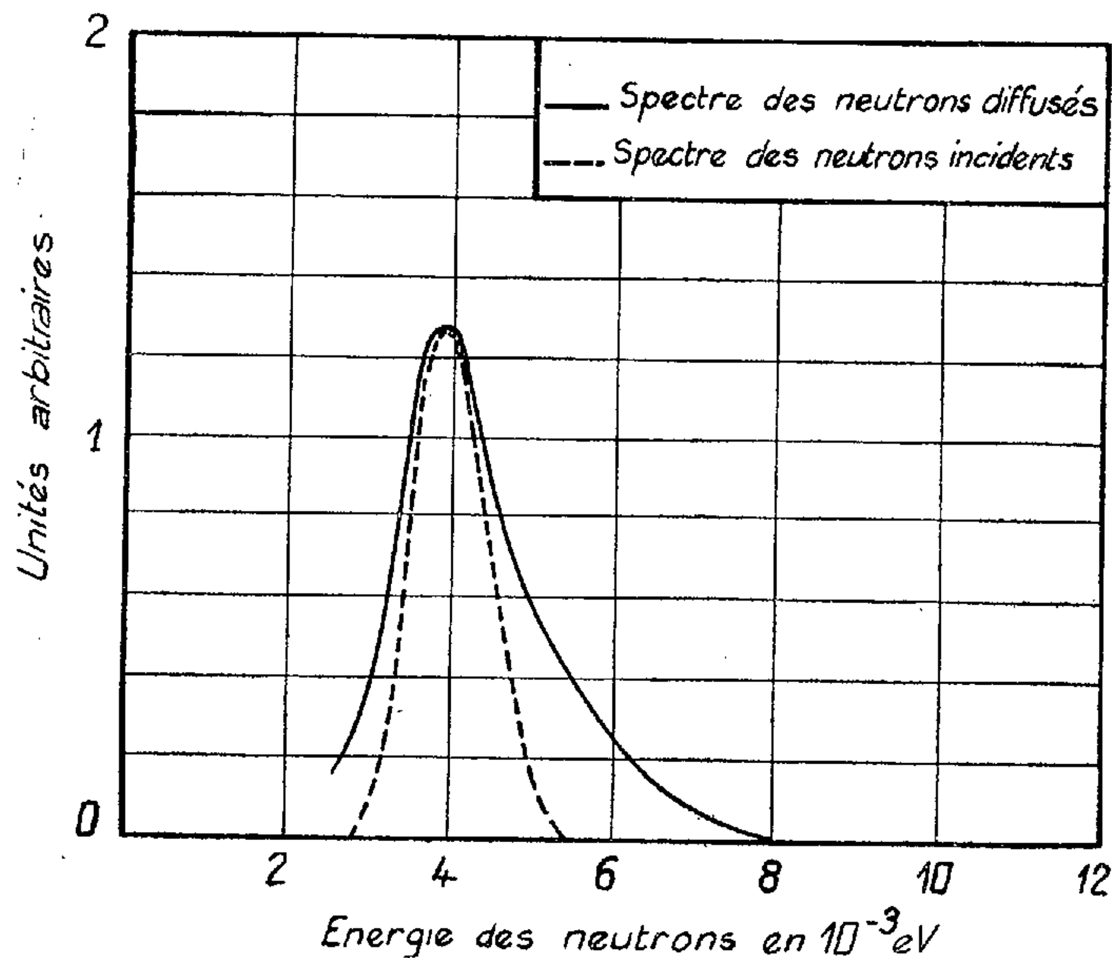


Fig. 1. — Spectre des neutrons diffusés à un angle de 23°.

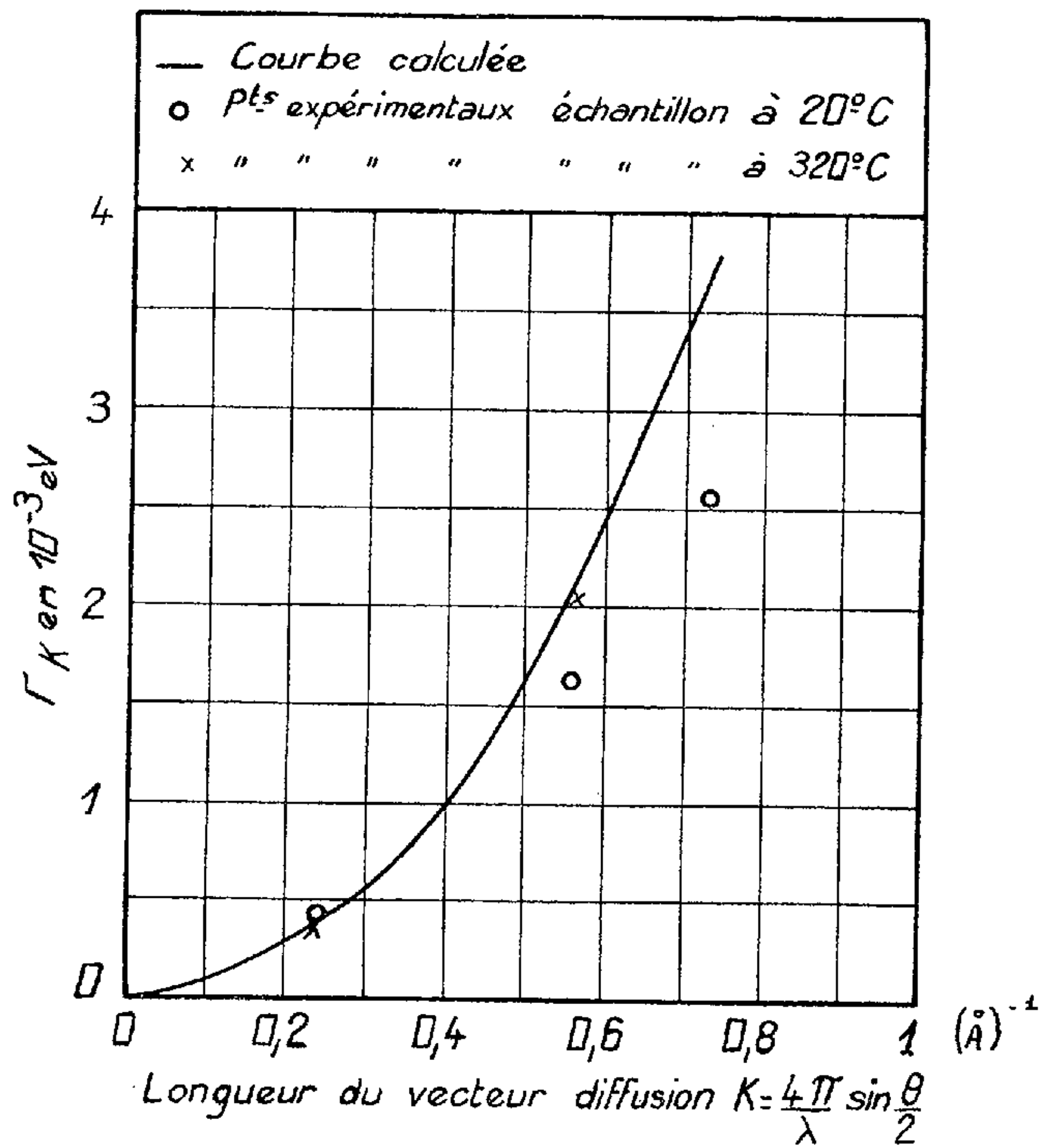


Fig. 2. — Largeur à mi-hauteur du spectre des neutrons diffusés en fonction de la longueur du vecteur diffusion.

Par contre, pour un angle de diffusion de 90° (K = 1,97) où la formule de Van Vleck est, en principe, applicable le spectre expérimental s'écarte considérablement du spectre prévu. Le dernier a une forme gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est $5,5.10^{-3}$ eV. Expérimentalement, on trouve une largeur d'environ 10^{-3} eV.

Des mesures sont en cours pour essayer d'expliquer cette anomalie.

(*) Séance du 9 mars 1959.
(1) Van Vleck, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 924.
(2) De Gennes, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, n° 3, 1958, p. 223.
(3) Van Hove, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1374.
(4) Brockhouse, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 601; A. E. C. L., n° 365, PR-P-31.
(5) Gobert et Jacrot, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 51 A.

MAGNÉTISME. — *Structure magnétique de la pyrrhotine.*
Note de Mme **Marie-Jeanne Besnus**, transmise par M. Gabriel Foëx.

La méthode des figures de poudre appliquée à la pyrrhotine a permis de mettre en évidence les macles à 60° prévues par P. Weiss, feuillets plans de 3 μ d'épaisseur perpendiculaires à l'axe *c*. D'après les observations faites, les parois des domaines semblent à l'intérieur de ces macles être parallèles à la direction de facile aimantation conformément à l'interprétation proposée par L. Néel.

Nous avons étudié les domaines magnétiques de cristaux naturels de pyrrhotine, par la technique des solutions colloïdales de Bitter (1). La pyrrhotine qui a fait l'objet de nombreuses études de P. Weiss (2), (3), est ferromagnétique dans un plan où elle possède une direction de facile aimantation et pratiquement paramagnétique suivant la direction perpendiculaire à ce plan.

De ses études magnétiques, P. Weiss avait conclu que la pyrrhotine est de structure orthorhombique, l'axe *c* correspondant à la direction d'aimantation paramagnétique, les axes *a* et *b*, de facile et de difficile aimantation définissant le plan magnétique. L'existence de macles, association de cristaux à axe *c* commun et décalés angulairement de 60° autour de cet axe, donne l'apparence d'une symétrie hexagonale tant au point de vue structural (4) que magnétique. F. Bertaut a précisé cette structure qui, en réalité, est légèrement monoclinique : $\beta = 89^\circ 55'$ (5).

Nous avons étudié la structure des domaines magnétiques sur deux faces d'un cristal provenant du Bristenstock (Suisse) : l'une de ces faces est le plan magnétique, la seconde contient l'axe *c*.

Sur la face contenant l'axe *c* le colloïde se dépose suivant des lignes parallèles entre elles et perpendiculaires à cet axe. Ces lignes qui traversent tout le cristal sont assez régulièrement espacées, leur distance moyenne est

d'environ 2,8 μ, elles ne se déplacent pas sous l'action d'un champ magnétique (*fig.* 1). Nous avons, après polissage, retrouvé ces mêmes lignes sur un deuxième cristal d'origine inconnue, primitivement d'aspect feuilleté. Dans ce cristal leur écartement est de 3,5 μ environ (*fig.* 2). D'autre part, on remarque sur cette même figure des dépôts colloïdaux placés entre deux lignes précédentes voisines. Ils se déplacent latéralement entre les

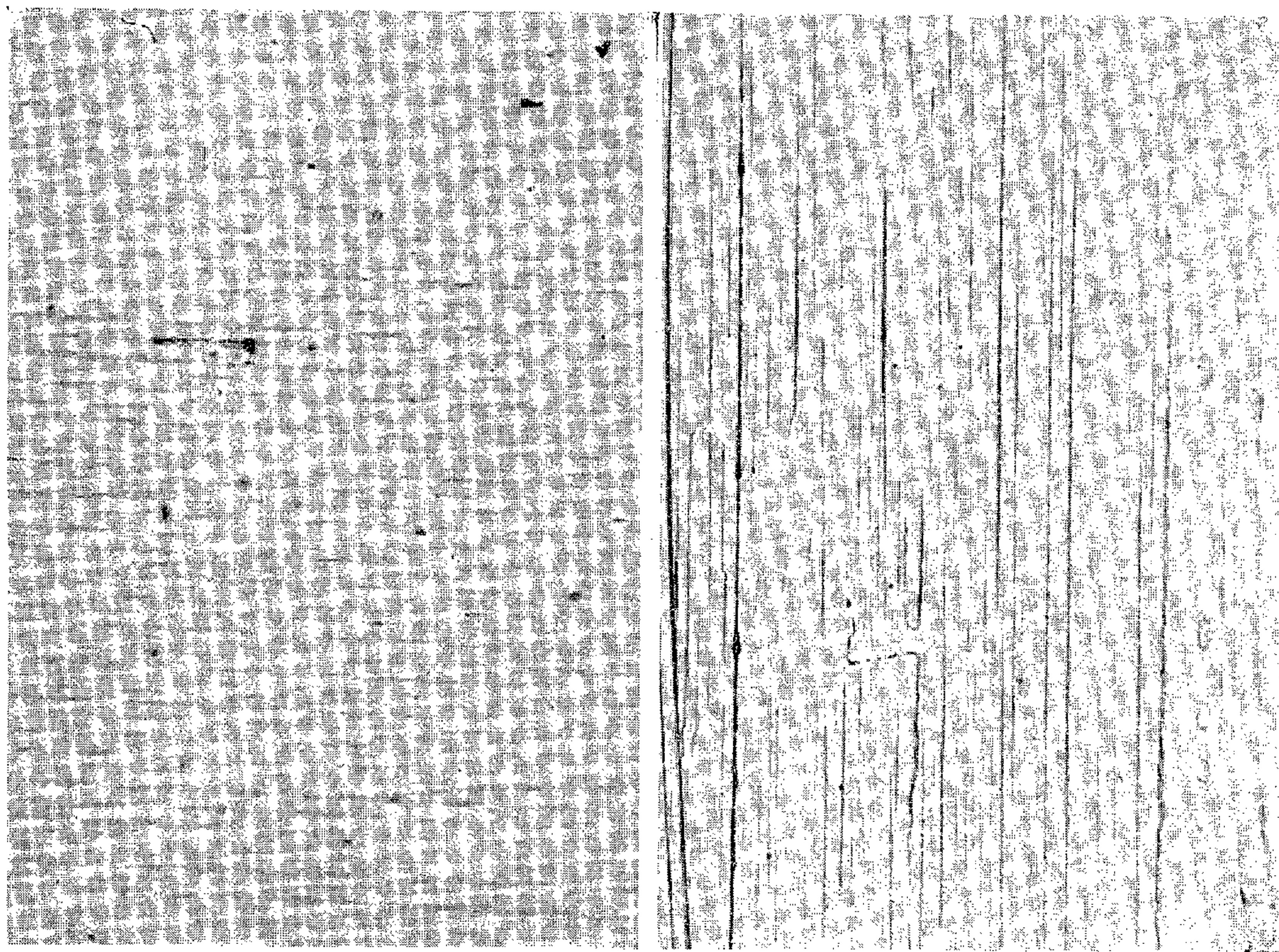


Fig. 1 (G × 525). Fig. 2 (G × 280).

deux mêmes lignes lorsqu'on applique un champ magnétique, même très faible, parallèlement au plan de facile aimantation.

Ce même cristal possède une face faisant un angle d'une dizaine de degrés avec le plan magnétique. Les figures obtenues sur cette surface sont compliquées et peuvent être classées en deux catégories. On trouve, d'une part, un type de figures formé de deux familles de lignes fines, parallèles, ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ magnétique et faisant un angle de 60° entre elles (*fig.* 3), et, d'autre part, quelques lignes mal définies se déplaçant sous l'action d'un champ parallèle au plan magnétique.

On retrouve, dans le plan magnétique du premier cristal, ces mêmes familles de lignes faisant un angle de 60° entre elles, mais sous la forme de dépôts colloïdaux beaucoup moins denses.

Quelquefois, on peut distinguer des lignes parallèles entre elles (*fig.* 4) se déplaçant ou s'évanouissant sous l'action d'un champ magnétique parallèle au plan de facile aimantation.

Les lignes de colloïde perpendiculaires à l'axe *c*, distantes de 2,8 et 3,5 μ dans les deux cristaux étudiés, traversant tout le cristal et ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ de quelques centaines d'œrsteds ne représentent certainement pas de parois de domaines de Weiss. Si l'on associe



Fig. 3 (G × 165).



Fig. 4 (G × 230).

à ces lignes celles observées sur la face perpendiculaire à l'axe *c* faisant des angles de 60° entre elles et ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ on est conduit à identifier les structures observées avec les macles de la pyrrhotine. Ces macles seraient donc des éléments plans d'une épaisseur de 3 μ environ, contenant le plan magnétique du cristal et possédant l'axe *c* en commun selon l'hypothèse de Weiss. Le plan d'observation perpendiculaire à l'axe *c* intéresserait plusieurs macles du fait de son manque de planéité.

Les lignes de colloïde se déplaçant sous l'action d'un champ s'identifient naturellement avec des parois de domaines. Ces parois se groupent en lignes parallèles à l'intérieur de chaque macle, dans la direction de facile

aimantation selon l'interprétation proposée par L. Néel (6). Si les domaines sont très minces du fait de l'épaisseur réduite des macles, ils semblent, par contre, pouvoir être très larges. Ces parois semblent pouvoir se grouper à travers plusieurs macles pour se déplacer parallèlement au plan magnétique. Les lignes très serrées observées sur le second cristal seulement, dans la face faisant un angle d'une dizaine de degrés avec le plan magnétique et ne se déplaçant pas sous l'action d'un champ magnétique de quelques centaines d'œrsteds, sont en attendant sans interprétation.

(1) F. BITTER, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1903 et 41, 1932, p. 507.
(2) P. WEISS, *J. Phys. Rad.*, 4, 1905, p. 469 et 829.
(3) P. WEISS et J. KUENTZ, *J. Phys. Rad.*, 4, 1905, p. 847.
(4) N. ALSÉN, *Geol. Fören Förhandl.*, Stockholm, 47, 1925, p. 19.
(5) F. BERTAUT, *Acta Crystallogr.*, 6, 1953, p. 557.
(6) L. NÉEL, *Coll. Nat. Magn.*, Strasbourg, 8-10 juillet 1957, édition C. N. R. S., Paris, 1958, p. 1.

(*Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude théorique et expérimentale du champ d'une série de lentilles magnétiques cylindriques.* Note (*) de MM. **PIERRE GAUTIER** et **CLAUDE LATOUR**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Partant de l'hypothèse $\mu = \infty$ on calcule l'induction dans le plan de symétrie des lentilles cylindriques en fonction des dimensions des pièces polaires et du nombre d'ampères-tours. Pour les entrefers petits devant la largeur de la fente, on obtient le modèle de Grivet-Lenz. Les résultats théoriques sont en bon accord avec les mesures effectuées dans une série de lentilles non saturées.

1. *Induction maximum dans le plan de symétrie.* — La figure 1, en haut, représente la coupe des pièces polaires d'une lentille cylindrique par un plan médian. Si S, D_1 et D_2 sont petits devant les autres dimensions, on peut admettre que les points tels que $1'1''$, $3'3''$ et $4'4''$ sont rejetés à l'infini. Si la perméabilité μ du fer est très grande devant la perméabilité μ_0 du vide ($\mu/\mu_0 \sim \infty$), les lignes brisées $(1''2\,3')$, $(4''5\,1')$ et leurs symétriques par rapport à Oz sont les traces d'équipotentielles magnétiques.

On passe d'un champ uniforme, limité par les équipotentielles $u = \pm \pi/2$, dans le plan $w = u + iv$, au cas de deux demi-plans opposés par la tranche (plan $\zeta = \xi + i\eta$) et enfin à la lentille étudiée (plan $Z = z + ix$), dans laquelle le nombre d'ampères-tours est $NI = \pi$, en appliquant successivement la transformation $\zeta = \sin w$ et la transformation de Schwartz :

$$Z = A \int \frac{\sqrt{(\zeta + c_1)(\zeta - c_2)}}{\zeta^2 - 1}\, d\zeta + \text{Cte}, \tag{1}$$

$$A = \frac{iS}{\pi}, \qquad \sqrt{(c_1 - 1)(c_2 + 1)} = \frac{D_1}{S}, \qquad \sqrt{(c_1 + 1)(c_2 - 1)} = \frac{D_2}{S}.$$

Le conjugué du champ magnétique complexe

$$\mathcal{H}^* = H_z - iH_x = -\frac{dw}{d\zeta}\frac{d\zeta}{dZ}$$

a pour valeur sur l'axe Oz ($-1 < \xi < 1$) :

$$H_z = \frac{NI}{S}\sqrt{\frac{1-\xi^2}{(c_1+\xi)(c_2-\xi)}}. \qquad (2)$$

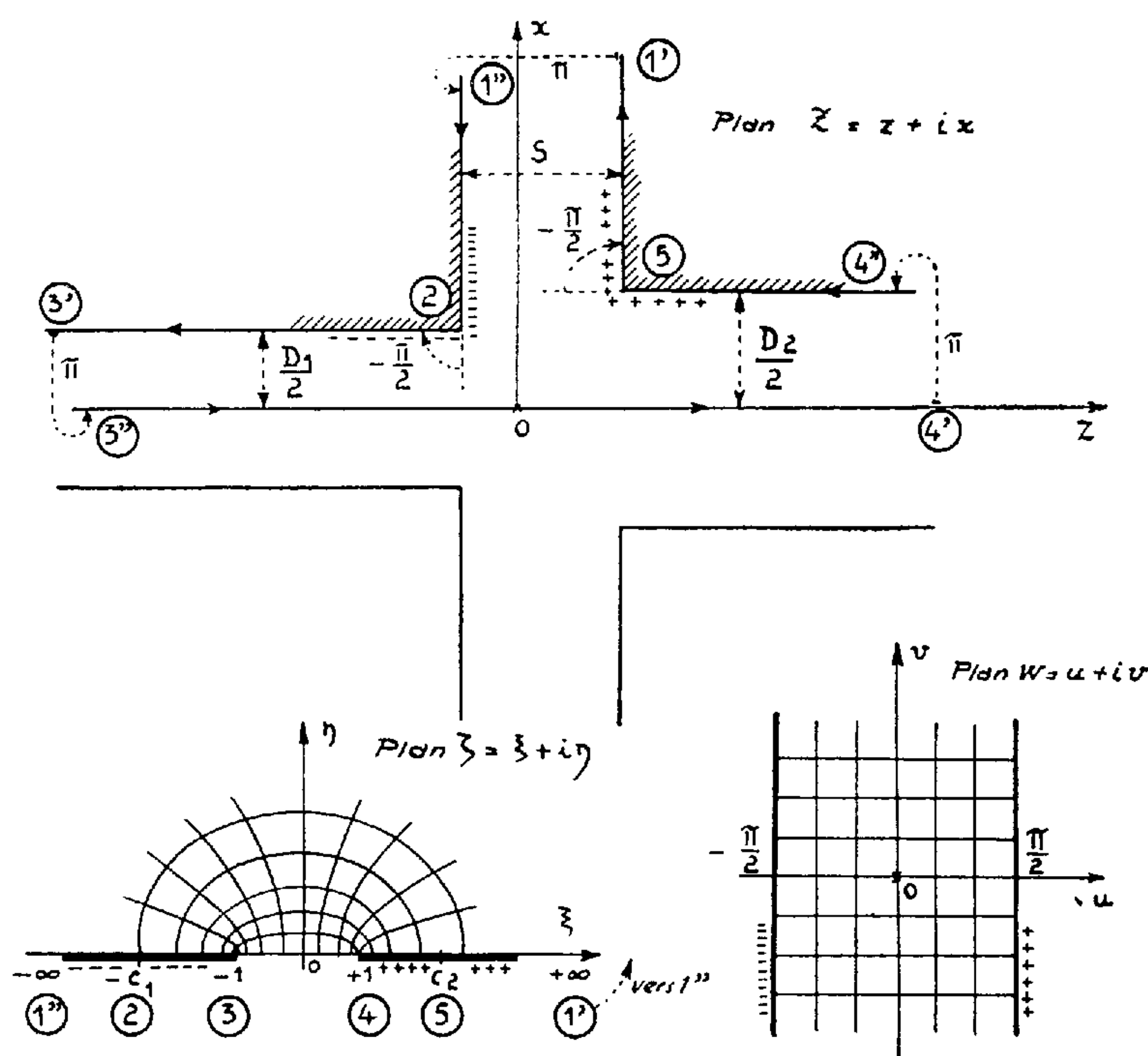


Fig. 1.

Loin de Oz dans l'entrefer ($\xi \to \pm\infty$), $H_z \to H_{pp} = NI/S$. La valeur maximum de H_z a lieu pour $\xi = \xi_m = (D_1 - D_2)/(D_1 + D_2)$:

$$(H_z)_{\max} = \frac{NI}{L}, \qquad \text{avec} \quad L = \sqrt{S^2 + \left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2} \quad (^1).$$

Lorsque $D_1 = D_2 = D$, le rapport de l'induction maximum $(B_z)_{\max} = B_0$ à l'induction entre les pièces polaires $B_{pp} = \mu_0 NI/S$ est

$$\frac{B_0}{B_{pp}} = \frac{S}{\sqrt{S^2 + D^2}}. \qquad (3)$$

2. *Répartition de l'induction dans le plan yOz.* — On intègre (1) en posant $t = \sqrt{(\zeta + c_1)/(\zeta - c_2)}$. Nous n'avons étudié expérimentalement que les lentilles symétriques ($D_1 = D_2 = D$, $c_1 = c_2 = c$) : la partie

réelle z de Z, et le rapport de l'induction B sur Oz à l'induction maximum B_0, sont dans ce cas

$$(4a)\qquad x = \frac{z}{R} = m - \frac{4m}{\pi}\,\text{Arc cos}\sqrt{\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{\frac{c}{\xi}}\right)} + \frac{1}{\pi}\,\text{Log}\left|\frac{1+m\sqrt{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2-1}}{1-m\sqrt{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2-1}}\right|,$$

$$(4b)\qquad b = \frac{B}{B_0} = \sqrt{\frac{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2 - c^2}{\left(\frac{c}{\xi}\right)^2 - 1}},$$

avec $R = D/2$, $m = S/D$, $c = \sqrt{1+m^2}/m$. Ces formules (4) permettent de tracer point par point les courbes représentatives de la répartition $b(x)$

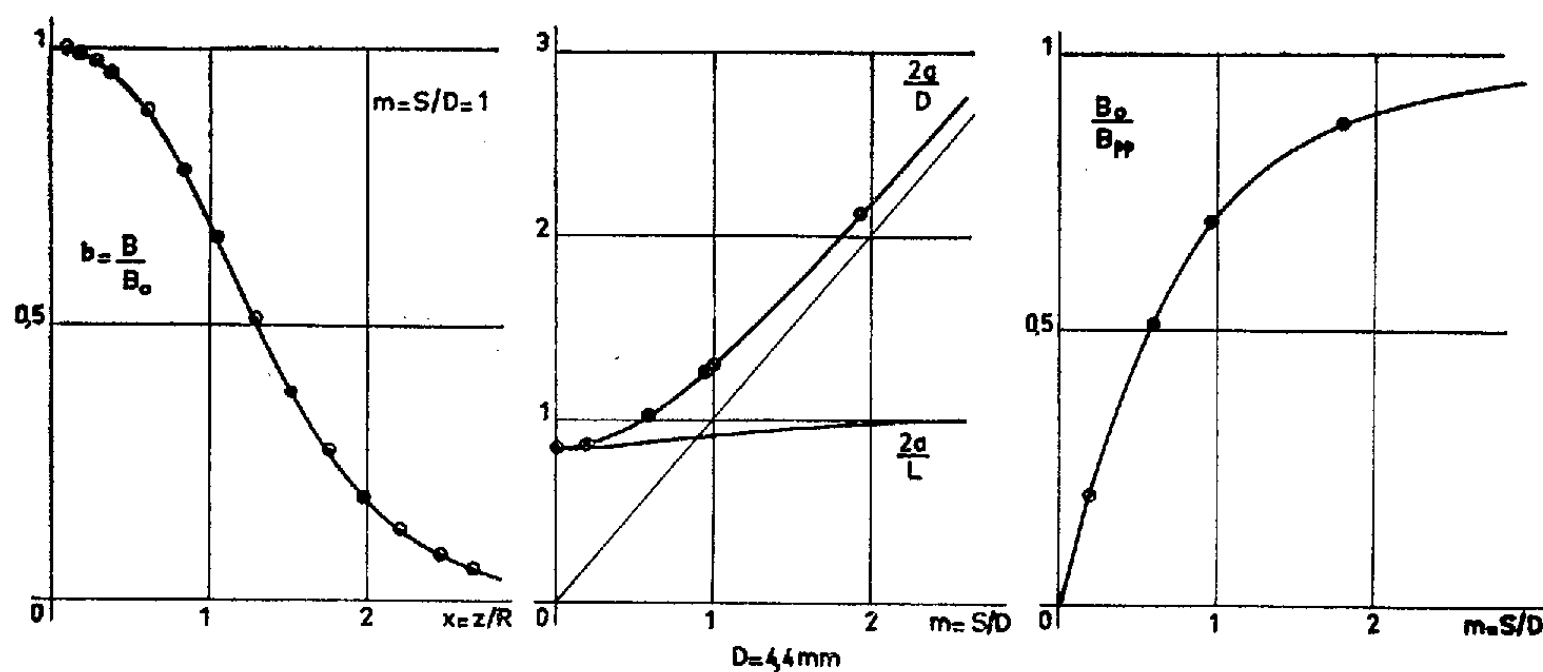


Fig. 2.

correspondant à chaque valeur du rapport $m = S/D$. Pour $m = S/D = 0$, le calcul explicite est possible

$$(5)\qquad b(x) = \frac{1}{\text{ch}\,\frac{\pi}{2}x}.$$

C'est le modèle mathématique proposé par Grivet [2] et Lenz [3]. La « demi-largeur » a, c'est-à-dire la valeur de z pour laquelle $b = 1/2$, s'obtient aisément à partir des formules (4)

$$(6)\qquad \frac{a}{R} = \frac{2a}{D} = \frac{2}{\pi}\left(m\,\text{Arc tg}\,\frac{m\sqrt{3}}{2} + \text{arg ch}\,2\right).$$

Tant que S est petit devant D on a, au deuxième ordre près en $m = S/D$, $a/R \simeq (2/\pi)$ arg ch 2 : c'est la valeur correspondant à la formule (5), laquelle reste donc approximativement valable pour les entrefers très petits.

3. *Vérification expérimentale.* — Nous l'avons faite sur une série de

lentilles non saturées, en mesurant l'induction au moyen d'une méthode décrite ailleurs ([4]). L'ensemble des résultats est rassemblé sur la figure 2. Les valeurs calculées au moyen des formules (3), (4) et (6) sont représentées par les courbes en traits pleins. Les petits cercles représentent les valeurs déduites de la mesure. Comme on le voit, l'accord est très bon. La relation $B_{pp} = \mu_0$ NI/S ne serait exacte que si le circuit magnétique était « parfait » : même pour des champs H = NI/S inférieurs à la valeur H_s à partir de laquelle la saturation du fer apparaît et μ diminue ([5]), l'induction entre les pièces polaires peut n'être que 0,90 ou 0,95 μ_0 NI/S, à cause de joints magnétiques jouant le rôle d'entrefers parasites ([6]).

L'étude ci-dessus montre que l'hypothèse $\mu \to \infty$ est légitime pour calculer les valeurs *relatives* de l'induction en fonction des dimensions des pièces polaires.

Remarquons pour terminer que le rapport $2a/L$, égal à $(2/\pi)$ arg ch 2 = 0,838 pour $m = S/D = 0$, tend vers $(2/\pi)$ Arc tg $(\infty) = 1$ lorsque $m \to \infty$: il varie davantage que pour les lentilles de révolution ([7]).

(*) Séance du 9 mars 1959.

([1]) Un paramètre analogue permet de calculer l'induction maximum sur l'axe des lentilles de révolution : $(H_z)_{max} = NI/L$ avec $L = \sqrt{S^2 + 0,45\,[(D_1 + D_2)/2]^2}$. P. Durandeau, B. Fagot et M. Laudet, *Comptes rendus*, 236, 1958, p. 2316.

([2]) P. Grivet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 921.

([3]) F. Lenz, *Ann. der Phys.*, 9, 1951, p. 245.

([4]) P. Gautier, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 684; *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2294; 241, 1955, p. 930; 242, 1956, p. 1707.

([5]) Pour le fer doux, $H_s \sim 1000$ At/mm.

([6]) E. Durand, *Les techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire* (Colloque du C. N. R. S.), p. 235 et suiv.

([7]) P. Durandeau et Ch. Fert, *Revue d'Optique*, 36, 1957, p. 205.

(*Laboratoire d'Optique Électronique, du C. N. R. S., Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption de l'anhydride sulfureux en ondes millimétriques.* Note (*) de M. **Raymond Wertheimer**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La présente Note fait suite à un travail antérieur ([1]) où l'identification de trois des neuf raies publiées était présentée comme douteuse. Nous confirmons ici une de ces trois identifications et donnons en outre les fréquences de neuf raies nouvelles.

Les mesures ont été effectuées avec le matériel décrit précédemment ([1]). La source de haute fréquence est constituée par un multiplicateur de fréquence alimenté par un klystron fonctionnant dans la bande des ondes centimétriques.

L'identification des raies est faite par comparaison entre leur fréquence

mesurée et leur fréquence calculée. Comme il s'agit d'une molécule ayant un ellipsoïde d'inertie quelconque, nous avons déterminé les niveaux d'énergie en calculant les valeurs propres des matrices de l'hamiltonien de rotation. Ce calcul a été effectué par la méthode d'approximation donnée par King, Hainer et Cross (2). Dans cette méthode, la valeur propre inconnue est exprimée sous forme d'une fraction continue qui dépend de l'inconnue; il suffit donc d'opérer par approximations successives. Nous avons effectué le calcul en supposant que la molécule était rigide et caractérisée par les paramètres fournis par Kivelson (3). Les calculs ont été réduits en utilisant comme valeur de départ de l'inconnue celle qu'on peut obtenir par interpolation linéaire, soit dans la table qui se trouve dans C. H. Townes et Schawlow (4), soit dans celle de Erlandson (5). Cette méthode entraîne d'assez longs calculs, mais elle est plus sûre que celle utilisée précédemment. Elle nous a permis de déceler une erreur sur le rang de l'harmonique correspondant à la raie que nous avions identifiée comme $10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$. Cette raie que nous n'avons pu identifier a, en réalité, une fréquence de $5 \times 21\,568{,}75$ MHz alors que nous lui avions attribué la fréquence de $6 \times 21\,568{,}75$ MHz, soit 129 412,49 MHz qui est voisine de $10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$ dont la fréquence est de 129 514,86 MHz.

L'ensemble de nos mesures sur l'anhydride sulfureux nous conduit au tableau suivant :

Branche Q :

Transitions.	Fréquences (GHz).	Transitions.	Fréquences (GHz).
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,15}$	68,972 (10)	$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$	132,745 (27)
$8_{0,8} \rightarrow 8_{1,7}$	83,687 (88)	$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	134,004 (88)
$10_{0,10} \rightarrow 10_{1,9}$	104,029 (43)	$6_{1,5} \rightarrow 6_{2,4}$	140,306 (13)
$12_{1,11} \rightarrow 12_{2,10}$	128,605 (18)	$16_{1,15} \rightarrow 16_{2,14}$	143,057 (09)
$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$	129,514 (86)	$4_{1,3} \rightarrow 4_{2,2}$	146,605 (56)
$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	131,014 (86)		

Branche R :

Transitions.	Fréquences (GHz).	Transitions.	Fréquences (GHz).
$5_{1,5} \rightarrow 6_{0,6}$	72,758 (28)	$11_{2,10} \rightarrow 12_{1,11}$	129,105 (72)
$2_{0,2} \rightarrow 3_{1,3}$	104,033 (53)	$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$	135,695 (91)
$7_{1,7} \rightarrow 8_{0,8}$	116,980 (60)		

Raies non identifiées : 107,843 (75) et 135,531 (91) GHz.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1793.

(2) *J. Chem. Phys.*, 2, 1943, p. 27-42.

(3) *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 904-908.

(4) *Microwave Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, 1955, Appendix IV.

(5) *Arkiv Fysik*, 10, 1955, p. 65-88.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectres de réflexion infrarouges et calcul de l'indice de réfraction de composés organiques.* Note (*) de Mme **Mireille Caméo-Bosco**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Indication d'une méthode nouvelle pour le calcul de l'indice de réfraction à partir du spectre de réflexion. Application, entre 6 et 15 μ, à quelques composés solides ou liquides de la série aromatique.

Alors que les spectres d'absorption infrarouges ont fait l'objet de très nombreuses déterminations, les spectres par réflexion restent, pour les corps organiques au moins, très peu nombreux dans la littérature, en raison de difficultés expérimentales. Nous avons mis au point une méthode qui permet d'obtenir facilement les spectres de réflexion infrarouges; nous les avons ensuite utilisés pour la détermination des indices de réfraction de liquides et de solides.

Principe de la méthode. — Nous avons employé un spectrographe Perkin-Elmer 112 C, à quadruple passage, à prisme de NaCl, auquel s'adapte un système permettant de faire réfléchir sur l'échantillon, les radiations venant de la source, et de les renvoyer ensuite dans l'intérieur du monochromateur ([1]).

Les substances liquides se placent dans une cuve, formée d'un petit cylindre de verre, de 20 mm environ de diamètre, et de 30 mm environ de hauteur, dont la base se trouve constituée d'une lamelle transparente dans la région à étudier, et dont l'indice est connu. Les radiations arrivent par le fond du vase sur le liquide. On évite ainsi des erreurs produites par la vapeur surmontant le liquide.

Dans le cas d'un solide, on utilise une couche solidifiée, obtenue par fusion sur une lamelle; les radiations, ayant traversé celle-ci, sont réfléchies par la surface lamelle/solide, qui a la même planéité que la lamelle.

Tout en servant de support à la substance étudiée, la lamelle, qui peut être en chlorure de sodium, fluorure de calcium, bromure de potassium, etc., sert de référence pour le pouvoir réflecteur.

Dans ce dispositif, le pouvoir réflecteur mesuré est la somme d'une réflexion r_1 (air/lamelle) et d'un nombre infini de réflexions r_2 (lamelle/substance) d'une part : soit R′; et la somme d'une réflexion r_1 (air-lamelle) et d'un nombre infini de réflexions r_1 (lamelle/air) pour la lamelle seule : soit R.

Un calcul, valable tant que n_1, indice de la lamelle, et n_2, indice de la substance, sont réels, et que la lamelle est épaisse (5 mm environ),

nous donne les formules (I) :

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} R = \dfrac{2r_1}{1+r_1} = \dfrac{(n_1-1)^2}{n_1^2+1}, \\ R' = \dfrac{r_1+r_2-2r_1r_2}{1-r_1r_2} = \dfrac{n_2^2+n_2(n_1^2-4n_1+1)+n_1^2}{n_2^2+n_2(n_1^2+1)+n_1^2}, \end{cases}$$

avec

$$r_1 = \frac{(n_1-1)^2}{(n_1+1)^2} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{(n_2-n_1)^2}{(n_2+n_1)^2}.$$

En pratique, nous enregistrons tout d'abord le spectre de réflexion de la lamelle seule, puis le spectre de la substance à travers la même lamelle.

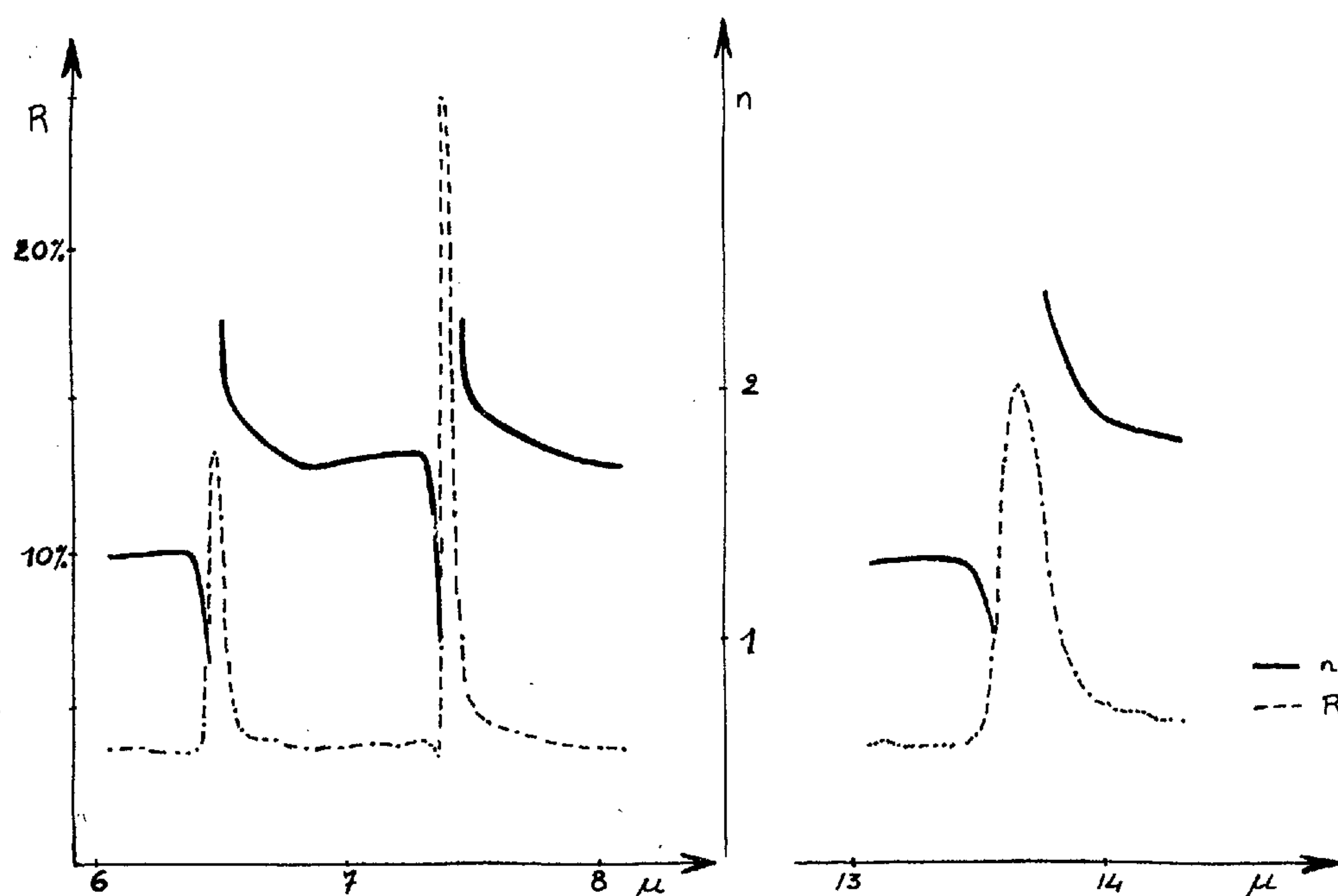


Fig. 1. — Bromonitro-1.3 benzène. Pouvoir réflecteur. Indice de réfraction.

Nous parlons d'un pouvoir réflecteur r_2, car pratiquement nous pouvons supposer qu'il ne pénètre à l'intérieur du spectrographe aucune radiation réfléchie, par la surface supérieure : substance/air. Le rapport A des élongations mesurées, à chaque longueur d'onde, en la présence ou en l'absence de substance, correspond au rapport R'/R. Les formules (I) permettent d'écrire une équation du deuxième degré en n_2 :

$$\text{(II)} \quad n_2^2 + n_2 \left\{ n_1^2 + 1 - \frac{4n_1(n_1^2+1)}{n_1^2+1-A(n_1-1)^2} \right\} + n_1^2 = 0.$$

Pour une substance absorbante, où k est l'indice d'absorption, cette

équation devient

$$(III)\qquad n_2^2 + k^2 + n_2 \left\{ n_1^2 + 1 - \frac{4n_1(n_1^2+1)}{n_1^2+1-A(n_1-1)^2} \right\} + n_1^2 = 0.$$

Nos calculs nous donnent l'indice à 0,005 près, ce qui permet de négliger k, tant qu'il possède une valeur intérieure à 0,1, et d'utiliser la formule (II) assez loin à l'intérieur des bandes de réflexion intenses et dans la totalité des bandes faibles.

RÉSULTATS. — 1° Nous avons étudié les spectres de réflexion des dérivés solides disubstitués du benzène : paradibromés, paradichlorés, et ortho, méta, para, chloronitrés, bromonitrés et iodonitrés. Il existe des bandes caractéristiques, bien définies et parfois assez intenses. Par exemple, nous citerons, le chloronitro-1.3 benzène (16 % à 733 cm^{-1} ; 17 % à 1350 cm^{-1}), le bromonitro-1.3 benzène (16 % à 731,5 cm^{-1}; 25 % à 1352 cm^{-1} ; 14 % à 1543 cm^{-1}), le dichloro-1.4 benzène (40 % à 818 cm^{-1}), le dibromo-1.4 benzène (30 % à 810 cm^{-1}).

2° *Calculs d'indices de réfraction.* — Nous donnons, dans la figure 1, les courbes du pouvoir réflecteur et de l'indice de réfraction du bromonitro-1.3 benzène, dans deux zones de dispersion anomale.

Nos résultats se vérifient en remplaçant les lamelles de NaCl, utilisées pour presque toutes nos mesures, par du bromure de potassium. La formule (II) nous donne, aux erreurs d'expérience près, les mêmes résultats dans les deux cas.

De plus, nous avons formé des filtres de Christiansen (air/solide) pour tous les corps étudiés. Aux endroits où nos calculs prévoient un indice égal à 1, nous obtenons le maximum de transmission attendu.

Nous avons, aussi, calculé l'indice de réfraction du chloroforme, dans la grande région de dispersion anomale, entre 9 et 14 μ, et vérifié avec des mesures antérieures l'exactitude de nos résultats.

CONCLUSIONS. — Nos mesures donnent facilement, avec une certaine précision, la valeur de l'indice de réfraction, dans des régions de dispersion anomale, de substances pour lesquelles il aurait été difficile à déterminer par une autre méthode. La nôtre, d'ailleurs, bien qu'elle ne nous ait servi qu'entre le visible et 15 μ environ, peut se transposer immédiatement à de plus grandes longueurs d'onde.

La même technique permet, de plus, de mesurer l'*indice d'absorption k* d'une substance. Il suffit d'appliquer la formule (III) à deux mesures, faites successivement avec deux lamelles en substances différentes. Si leur indice de réfraction ne se présente pas comme trop voisin, la formule (III) correspond à un système de deux équations à deux inconnues, n et k, dans lequel tous les autres éléments sont connus.

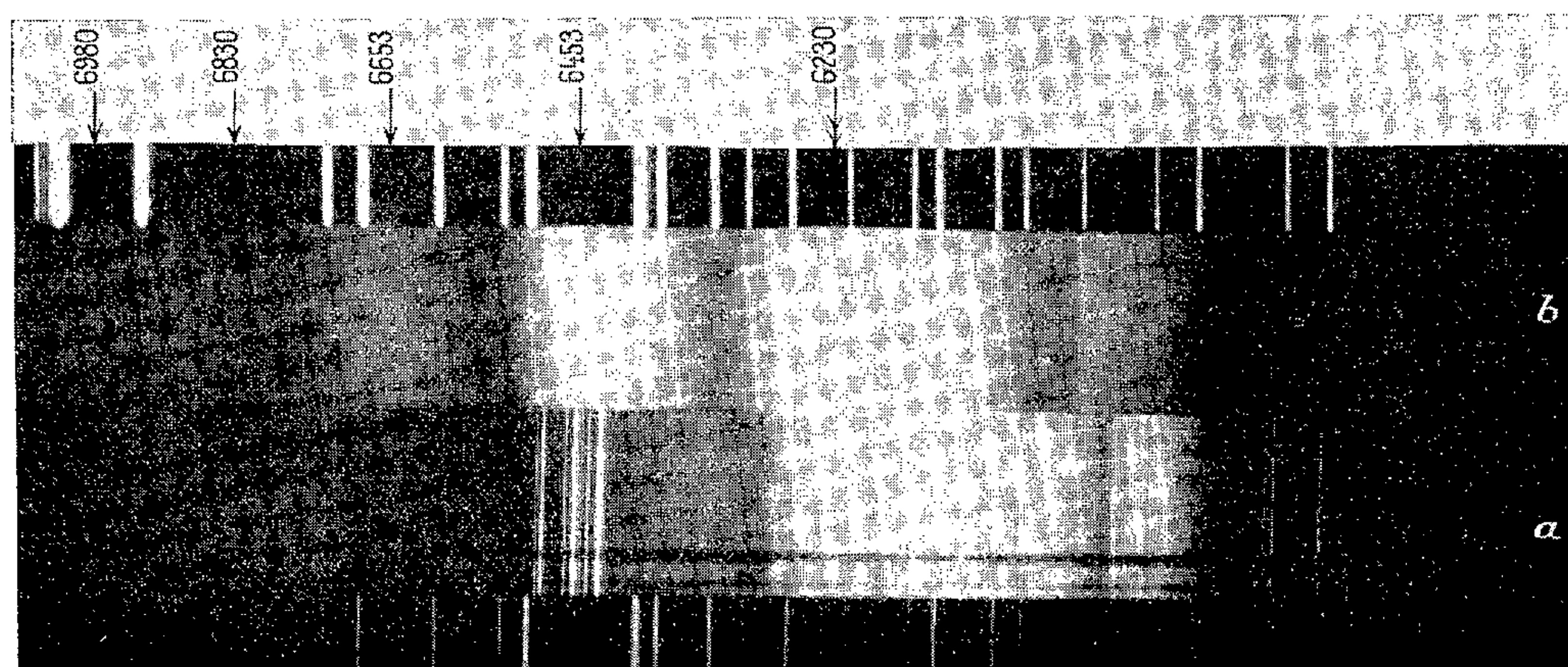
(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) G. DEWULF et F. GANS, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1857.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'émission des oxydes de calcium.* Note (*) de MM. **Boris Rosen** et **Schame Weniger**, transmise par M. Pol Swings.

Lorsqu'on introduit un sel de calcium dans un arc ou dans une flamme, on observe, à côté de divers systèmes de bandes appartenant avec certitude à CaO des émissions non encore interprétées définitivement ([1]), ([2]). Le but du présent travail a été de rechercher les meilleures conditions expérimentales pour obtenir les émissions dans le rouge afin de pouvoir tirer quelques conclusions sur la nature de la molécule émettrice. Le spectre a été obtenu dans une décharge par arc (220 V, 5 à 10 A) éclatant entre électrodes de graphite, la cathode étant remplie de l'oxyde de calcium; cet arc fonctionnait soit à la pression normale dans l'air, soit à la pression réduite dans l'oxygène, dans la vapeur d'eau et dans la vapeur d'eau lourde. Nous avons également utilisé la flamme oxhydrique et la flamme du bec Bunsen dans lesquelles le sel a été insufflé par des moyens appropriés.

Le spectre a été photographié à l'aide d'un spectrographe lumineux (60 Å/mm vers 6 000 Å) et d'un spectrographe en autocollimation à cinq prismes, donnant une dispersion de 5 Å/mm vers 6 000 Å.



La figure reproduit l'émission obtenue avec le spectrographe à faible dispersion. Le spectre *a* de la figure représente l'émission obtenue dans l'arc éclatant dans l'air sous pression normale.

Le spectre *b* montre l'émission observée dans une flamme oxhydrique. Les deux spectres sont encadrés par des raies du néon. La bande, de loin, la plus intense dans ce domaine spectral est située vers 6 230 Å; elle est large, quasi continue et légèrement asymétrique. Son maximum, situé plus près de son bord rouge, est indiqué par une double flèche sur la figure.

La bande 6 230 Å est entourée de deux bandes sensiblement moins intenses, déjà observées précédemment. Celle qui se trouve du côté violet se décompose en plusieurs têtes caractéristiques formant une séquence. La bande située du côté rouge est similaire à la bande 6 230 Å. En augmentant sensiblement le temps de pose, nous avons pu mettre en évidence encore trois bandes supplémentaires ayant la même apparence générale que la bande 6 230 Å et situées du côté de grandes longueurs d'onde. Toutes ces bandes marquées par des flèches sur la figure appartiennent certainement à un système unique. Les maxima d'intensité des bandes sont portés dans le tableau ci-dessous.

λ_{max}.	ν_{max}.	$\Delta\nu$.
6 230	16 047	
		555
6 453	15 492	
		465
6 653	15 027	
		390
6 830	14 637	
		314
6 980	14 323	

La précision des mesures est faible en raison du caractère diffus des bandes. Il est cependant évident que la convergence vers le rouge est rapide. Ce comportement, ainsi que le caractère général des bandes (fort gradient d'intensité vers le rouge, aspect diffus et asymétrique) suggèrent qu'il s'agit d'un système de fluctuations, c'est-à-dire d'une transition entre un état stable et un état sans minimum ou avec un minimum très peu prononcé. Dans ce système, la bande 6 230 Å correspond à la transition vers $v'' = 0$ de l'état inférieur stable. Dans le cadre de cette interprétation on peut évaluer la fréquence de vibration de l'état inférieur des fluctuations à 640 cm^{-1} environ. Il est intéressant de souligner que l'on retrouve cette même fréquence dans l'état inférieur de plusieurs systèmes de bandes connues de la molécule CaO (3). Cette constatation, ainsi que l'ensemble des données concernant l'émission dans le rouge nous amènent à supposer que le système des fluctuations est également dû à la molécule CaO.

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de reconsidérer l'ensemble du problème des émissions des oxydes de calcium.

Une étude détaillée sera publiée prochainement.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) A. G. Gaydon, *Proc. Roy. Soc.* A, 231, 1955, p. 437.

(2) L. Huldt et A. Lagerqvist, *Arkiv Fysik*, 11, nº 24, 1956, p. 347.

(3) J. M. Lejeune et B. Rosen, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 1945, p. 322.

(*Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège et Observatoire de Paris, Meudon.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'emploi d'un diaphragme à l'intérieur du canal d'extraction d'une source d'ions à excitation haute fréquence.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc** et **André Degeilh**, transmise par M. Gaston Dupouy.

On a placé un diaphragme de 1 mm de diamètre à l'intérieur du canal d'extraction d'une source H. F. produisant des ions positifs d'argon; la consommation de gaz est 4,2 fois plus faible qu'en l'absence de diaphragme. Le fonctionnement est optimum lorsque ce diaphragme est situé dans le plan médian du canal d'extraction.

Source utilisée (*fig.* 1). — La source est du type Thonemann [1]. L'énergie d'excitation, produite par un oscillateur (200 Mc, 40 W), est transmise à la décharge par la bobine B (trois spires de cuivre) qui entoure la chambre d'ionisation. Une tension continue (0 à 10 000 V) est appliquée entre l'électrode A et l'électrode d'extraction. L'électrode accélératrice E est portée à une tension négative pouvant aller jusqu'à — 20 000 V. On a placé le cylindre de Faraday F à un potentiel supérieur de 1000 V environ à celui de l'électrode E; on évite ainsi l'émission d'électrons secondaires.

La figure 2 donne le détail du système d'extraction : on a placé à l'intérieur du canal d'extraction (diamètre interne, 3 mm) un diaphragme de 1 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Ce diaphragme peut occuper les positions (1) à (5) données sur la figure 3.

Résultats obtenus. — Les courbes de la figure 2 donnent le courant ionique recueilli dans le cylindre de Faraday F en fonction de la tension accélératrice V_a, pour une valeur donnée de la tension d'extraction. La pression dans la chambre d'ionisation est de 0,015 mm Hg.

1° *Consommation de gaz.* — Sans diaphragme, la source consomme, par heure, 24,6 cm^3 de gaz sous la pression atmosphérique. Avec le diaphragme, la consommation n'est plus que de 5,8 cm^3/h. Ce gain est très précieux si l'on veut adapter une telle source à la spectroscopie de masses.

2° *Courant ionique recueilli.* — Les courbes de la figure 2 montrent que le courant recueilli est plus important pour la position (3) du diaphragme; le bord inférieur du diaphragme est alors au milieu du canal d'extraction : il se produit un étranglement du faisceau d'ions dans le plan médian du canal. Les schémas de la figure 3 présentent les divers comportements possibles du faisceau d'ions à l'intérieur du canal, d'après Eubank [2].

Sur la figure 2, pour une tension d'extraction V_e de 2 000 V, les courbes correspondant aux positions (4) et (5) du diaphragme sont au-dessus des courbes correspondant aux positions (1) et (2); le diaphragme, situé en (4) ou (5), laisse passer une plus grande partie du faisceau que lorsqu'il est

situé symétriquement en (1) ou (2). On se trouve dans le cas (A) de la figure 3 : le faisceau est « sous-focalisé » et V_e est trop faible. Les conclusions sont identiques pour $V_e = 4\,000$ V.

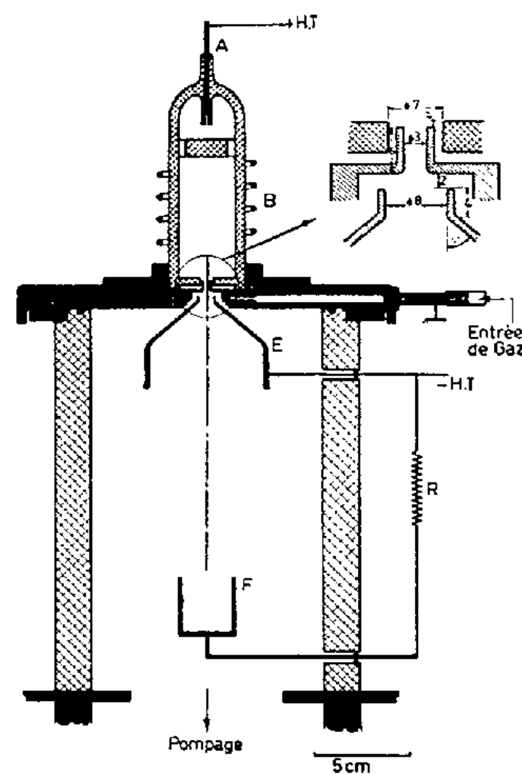
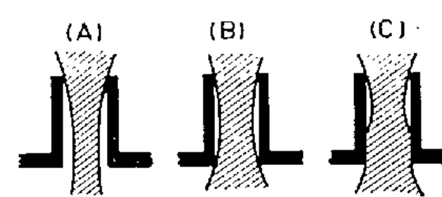


Fig. 1



A. Sousfocalisation. V_e trop faible.
B. Meilleures conditions de convergence.
C. Sur. focalisation. V_e trop grand.

Fig. 3

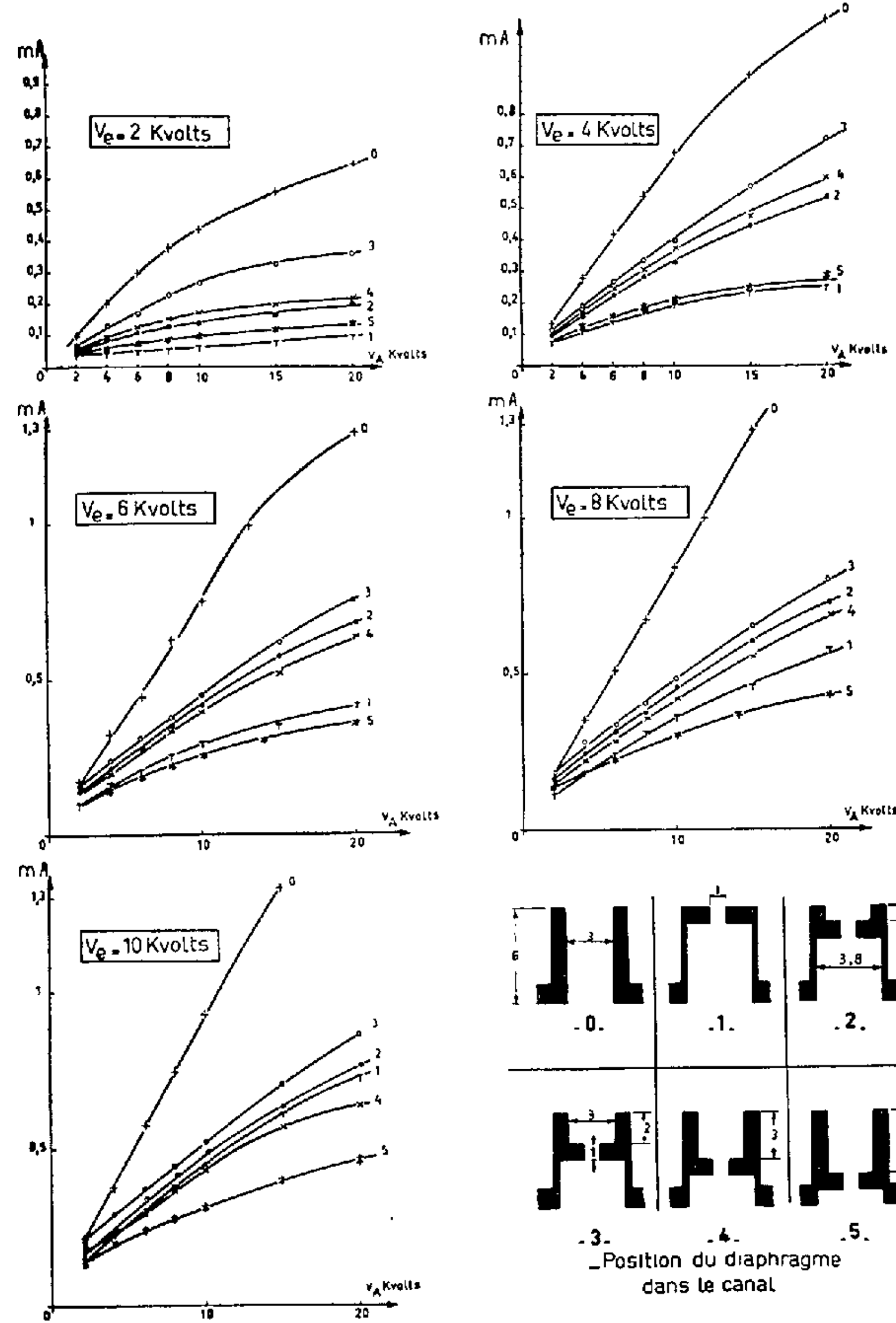


Fig. 2

Pour $V_e = 6\,000$ V, les courbes (1) et (2) se situent, par contre, au-dessus des courbes (4) et (5). On se trouve dans le cas (C) de la figure 3 : le faisceau est « sur-focalisé » et V_e est trop élevée. Il en est de même pour $V_e = 8\,000$ V et $V_e = 10\,000$ V.

Pour la source étudiée, V_e doit donc être comprise entre 4 000 et 6 000 V.

Conclusion. — L'emploi d'un diaphragme diminue très fortement la consommation de gaz tout en maintenant un débit ionique égal à 60 % de celui recueilli en l'absence de diaphragme (*fig.* 2). Nous préciserons ultérieurement l'effet de l'émission d'électrons secondaires depuis le canal, avec et sans diaphragme, ainsi que l'influence sur le débit ionique de diaphragmes de diamètres différents.

(*) Séance du 9 mars 1959.
(1) P. C. Thonemann, *Nature*, 158, 1946, p. 61.
(2) H. P. Eubank, R. A. Peck et A. Truew, *Rev. Sc. Instr.*, 25, 1954, p. 989.

(*Service de Spectroscopie de masses, Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

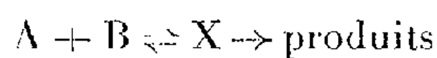
CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur la réaction de décétolisation du diacétone-alcool.* Note (*) de MM. **Josef Barthel** et **Jacques Émile Dubois**, présentée par M. Francis Perrin.

A partir des équations générales déjà déduites, on établit une équation cinétique relative à la réaction de décétolisation. Basée sur un modèle électrostatique du complexe de transition et sur la représentation du solvant par sa constante diélectrique seule, elle permet de rendre compte des effets expérimentaux du milieu pour une « *série de solvants* ».

Dans une Note antérieure (1) nous avons déduit par raisonnement théorique l'équation

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{1}{kT}\left[E_0(P) - E(P)\right] \qquad (1)$$

qui permet de prévoir la variation de la constante de vitesse d'une réaction



dans une « série de solvants », pourvu que le chemin réactionnel soit le même dans chacune des réactions étudiées.

Dans l'équation (1) k est la constante de vitesse dans un solvant de la série, E(P) l'énergie de la configuration du complexe de transition correspondant, c'est-à-dire l'énergie résultant de l'approche de B dans le domaine $P + \Delta P$ au voisinage de A. k_0 et $E_0(P)$ sont les valeurs attribuées du solvant de référence.

Du point de vue pratique, on choisit les solvants étudiés parmi certains

mélanges binaires et on les caractérise dans le cadre de ces séries binaires par la fraction molaire ou le pourcentage en poids de l'un des constituants.

Modèle électrostatique de la réaction. — La décétolisation du diacétone alcool en solution basique aqueuse



$$(CH_3)_2\,COH{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + OH^- \rightarrow 2\,CH_3{-}CO{-}CH_3 + OH^-$$

est une réaction de particules créatrices de champs forts. Dans les énergies $E(P)$ et $E_0(P)$, les contributions non électrostatiques sont supposées négligeables. Si par A on désigne la molécule de diacétone alcool, par B l'ion OH^- on trouve

$$E(P) = e z_B \Psi(P), \tag{2}$$

e est la charge élémentaire, z_B la valence de l'ion OH^- et $\Psi(P)$ le potentiel électrique créé par A, en présence du solvant et des ions du type B, au point P de l'attaque de B et de A.

La distribution de charge de la molécule A de diacétone alcool est représentée par le centre des charges positives et par le centre des charges négatives à l'intérieur d'une sphère dont le rayon a est considéré étant égal au rayon de la molécule de diacétone alcool supposée sphérique. Le complexe de transition de la réaction est représenté par le modèle suivant : L'ion OH^- se trouve au point $P = (r_0, \vartheta_0)$, et l'origine du système de coordonnées coïncide avec le milieu du dipôle m formé par les deux centres des charges et orienté selon l'axe z.

Le paramètre D (constante diélectrique) est le seul retenu pour caractériser l'influence du milieu, dans la représentation électrostatique de la décétolisation dans la « série de solvants eau-dioxanne ». Dans ce but les mesures sont effectuées pour des valeurs faibles de la force ionique : $1 + \varkappa a \gg \varkappa^2 a^2$. Cela revient à négliger $\varkappa$, le paramètre de Debye, dans les équations générales.

Avec les hypothèses sur le complexe et le milieu, on trouve alors que

$$\Psi(P) = \frac{n^2+2}{2D+n^4}\,\frac{\cos\vartheta_0}{r_0^2}\,m, \tag{3}$$

n étant l'indice de réfraction du diacétone alcool. Dans la forme (3) le potentiel $\Psi(P)$ tient compte du champ de réaction et de la polarisabilité de la molécule A dont m signifie le moment dans le vide.

En explicitant l'équation (1) à l'aide de l'expression (3), on a

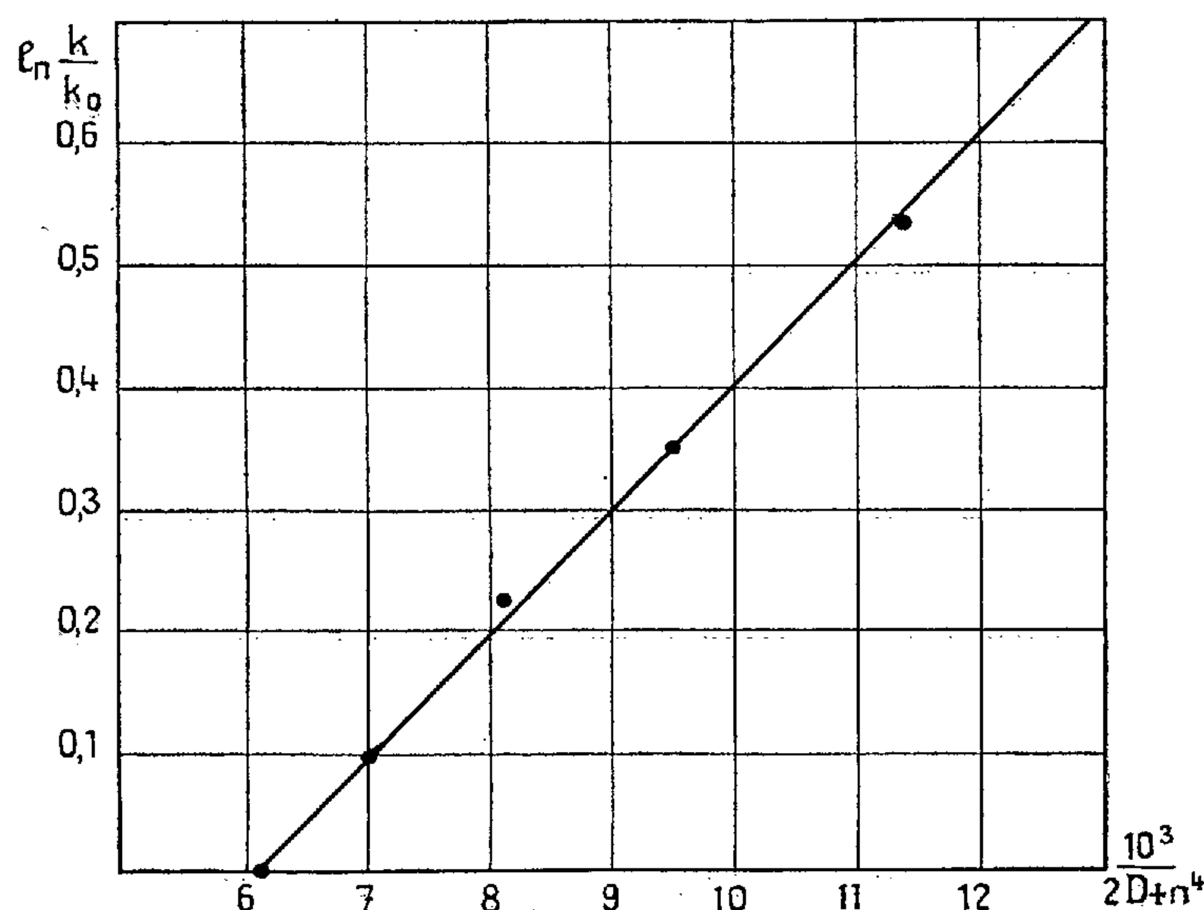
$$\ln k - \ln k_0 = -\frac{\cos\vartheta_0}{kTr_0^2}(n^2+2)\,em\left(\frac{1}{2D_0+n^4} - \frac{1}{2D+n^4}\right). \tag{4}$$

Ainsi le traitement théorique du problème conduit à la représentation de $\ln k - \ln k_0$ par une expression linéaire par rapport à $1/(2D+n^4)$.

Remarque. — On peut obtenir une équation plus simple mais d'un caractère

approximatif en négligeant dans le développement de l'équation (4) le champ de réaction et la polarisabilité de A. Cela revient à y poser $n = 1$.

Vérification expérimentale cinétique. — Nous avons déterminé au laboratoire les constantes de vitesse de la décomposition du diacétone alcool dans une série de mélanges dioxanne-eau à 25 °C avec une méthode dilatométrique.



Pour cette série l'eau est choisie comme état de référence. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Dioxanne (% poids).	D.	$\frac{10^3}{2D+n^4}$.	KOH (mol/l).	Diacétone-alcool (mol/l).	k (min^{-1} mol^{-1} l).	$\ln k - \ln k_0$.
0 ...	78,5	6,21		0,150	0,224	0
10,35...	69,3	7,01	0,01	0,150	0,247	0,099
21,03...	59,7	8,10	à	0,150	0,284	0,237
31,37...	50,8	9,46	0,05	0,150	0,321	0,359
41,67...	41,7	11,43		0,150	0,390	0,555

La représentation graphique $\ln k - \ln k_0 = f[1/(2D + n^4)]$ des valeurs expérimentales est une droite (*voir* graphique) dont la pente est calculable théoriquement [équation (4)].

En tout premier lieu, il faut remarquer que le caractère positif de la pente de la droite expérimentale est compatible avec l'hypothèse vraisemblable de l'attaque de l'ion OH^- par le côté positif du dipôle ($\cos \vartheta_0 > 0$). Par ailleurs sa valeur expérimentale qui est de 108, peut être identifiée à son expression théorique tirée de l'équation (4).

$$\frac{1}{kT} \frac{\cos \vartheta_0}{r_0^2} (n^2 + 2)\, e\, m = 108.$$

L'indice de réfraction du diacétone alcool est $n_D = 1,4212$ à 298,2 °K. Son moment a été déterminé ([2]) $m = 3,2.10^{-18}$ u. e. s. C. G. S. Avec l'hypothèse que $\cos \vartheta_0 = 1$ on trouve $r_0 = 3,7$ Å. Cette valeur obtenue ainsi est d'un ordre de grandeur acceptable pour la distance des centres du diacétone alcool et de l'ion dans le complexe de transition. Cet accord obtenu avec les véritables grandeurs physiques des propriétés moléculaires et cinétiques confirme d'une part les hypothèses faites pour rendre compte des effets de solvant et d'autre part la validité de l'image électrostatique retenue pour le complexe de transition.

(*) Séance du 16 février 1959.

([1]) J. E. Dubois et J. Barthel, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1531.

([2]) J. Barthel. *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Saarbrücken, 1956.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'adsorption d'acides aminés par la montmorillonite*-H. *Influence de la position relative des deux fonctions* —NH_2 *et* —COOH. Note (*) de Mme **Odette Sieskind** et M. **Raymond Wey**, présentée par M. Georges Chaudron.

Certains auteurs ([1]), ([3]), ([5]) ont pu montrer que la montmorillonite-H pouvait adsorber en milieu acide des protéines : gélatine, hémoglobine, albumine. Mais il n'existe que peu de travaux sur l'adsorption des aminoacides ([2]), ([5]).

Nous nous sommes proposés d'étudier l'adsorption par la montmorillonite-H d'aminoacides aliphatiques simples, ne différant que par la longueur de leur chaîne carbonée et par la position relative des groupements —NH_2 et —COOH. Mais d'autres variables interviennent également lors de l'adsorption d'une substance basique : température, pH et concentration des solutions ([4]).

Dans une première série d'expériences nous avons maintenu constantes la température et la concentration des solutions en aminoacide. Nous avons étudié uniquement l'influence du pH sur l'adsorption de ces composés organiques. Le mode opératoire utilisé est le suivant :

0,2 g de montmorillonite-H, préparée par électrodialyse, sont mis en suspension dans 20 cm^3 d'une solution dont la concentration en aminoacide est fixe et égale à 0,025 *n*; la variation du pH est obtenu par addition d'HCl ou de NaOH. La suspension est agitée mécaniquement pendant 20 h. Par centrifugation on sépare l'argile de la solution, dont on mesure le pH. Les culots obtenus sont lavés à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis séchés à l'étuve à 60°. La teneur en azote du complexe organo-argileux est déterminée sur l'argile même par un microdosage Kjeldahl ([4]).

Nous avons successivement étudié des aminoacides en C_2, C_3, C_4, C_5 et C_6 portant leurs groupements $—NH_2$ et —COOH aux extrémités de la chaîne carbonée.

Chacune des courbes de la figure 1 représente les variations de la quantité d'aminoacide fixé par 100 g de montmorillonite calcinée lorsqu'on fait varier le pH du milieu.

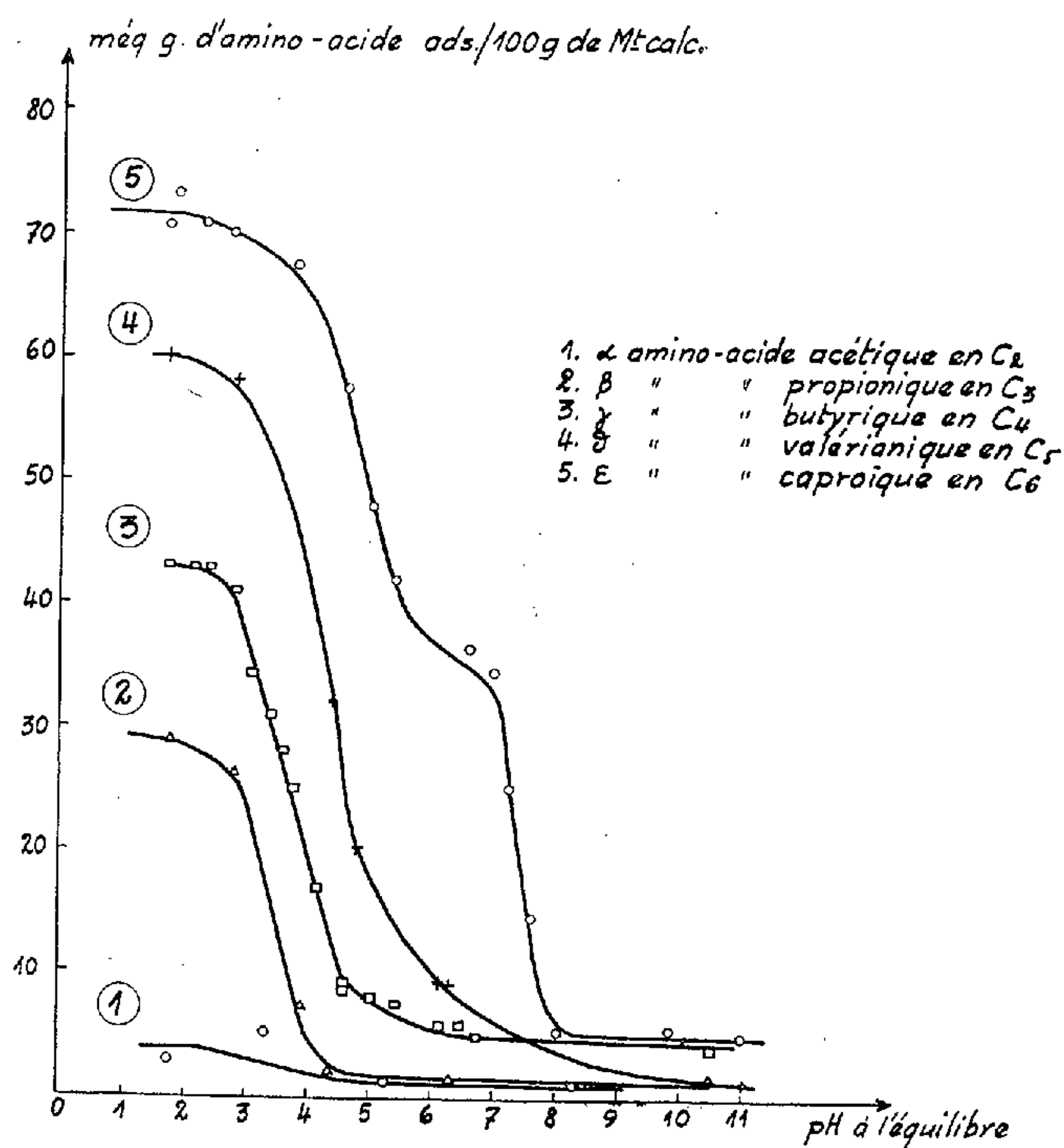


Fig. 1.

En milieu acide, au voisinage de pH 2, chaque aminoacide présente un maximum d'adsorption qui lui est propre et qui est d'autant plus élevé que la distance des groupements COOH et NH_2 est plus grande (tableau I).

Quand le pH augmente la quantité d'aminoacide adsorbé diminue rapidement.

TABLEAU I.

Aminoacide.	Formule.	Constante de dissociation basique K_b.	Méquiv.g d'aminoacide adsorbés pour 100 g Mt-calc.
α-aminoacide acétique = glycocolle............	$H_2N—CH_2—COOH$	$1,9.10^{-12}$	5
β-aminoacide propionique alanine................	$H_2N—(CH_2)_2—COOH$	$3,9.10^{-11}$	30
γ-aminoacide butyrique....	$H_2N—(CH_2)_3—COOH$	5 »	45
δ- » valérianique...	$H_2N—(CH_2)_4—COOH$	$1 .10^{-10}$	60
ε- » caproïque....	$H_2N—(CH_2)_5—COOH$	2 »	73

A pH 10 l'adsorption est très faible dans les différents cas.

La nature amphotère des aminoacides permet d'expliquer les varia-

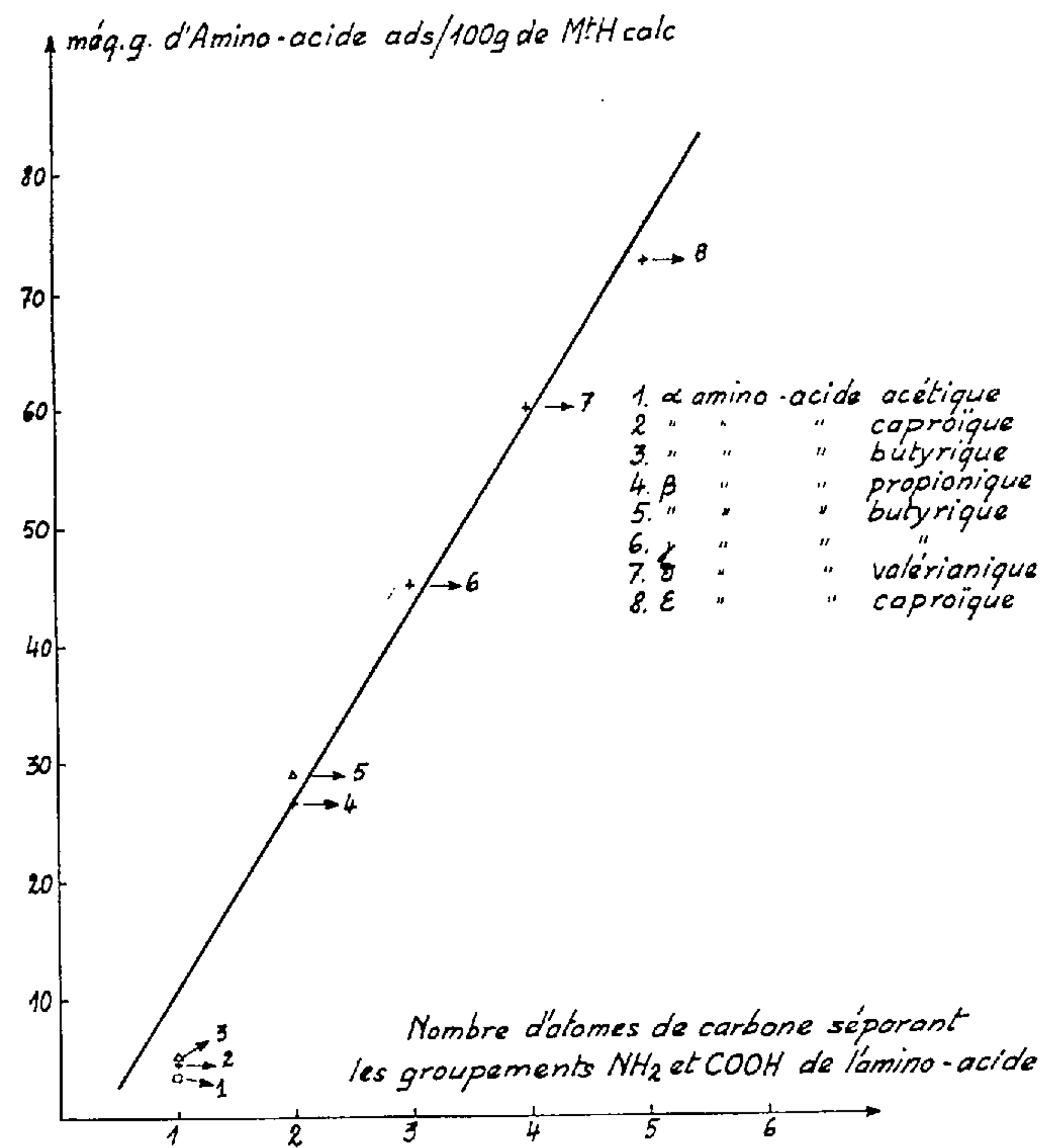


Fig. 2.

tions de l'adsorption en fonction du pH : la montmorillonite n'adsorbe que des cations et les molécules d'aminoacides ne donnent des ions positifs que dans un milieu dont le pH est inférieur à celui du point isoélectrique.

TABLEAU II.

Aminoacide.	Formule.	Constante de dissociation basique K_b.	Méquiv.g d'aminoacide adsorbés pour 100 g Mt-calc.
α-aminoacide acétique = glycocolle............	H_2N-CH_2-COOH	$1,9 \cdot 10^{-12}$	3
α-aminoacide butyrique....	$CH_3-CH_2-CH\langle^{COOH}_{NH_2}$	3 »	5
α- » caproïque....	$CH_3-(CH_2)_3-CH\langle^{COOH}_{NH_2}$	4,9 »	4
β- » propionique..	$H_2N-CH_2-CH_2-COOH$	3,9 »	25
β- » butyrique....	$CH_3-CH(NH_2)-CH_2-COOH$	3 »	27

Or, la basicité de la molécule amphotère croît également avec la distance des deux groupements (tableau I). La montmorillonite adsorbe donc les aminoacides d'autant mieux que ceux-ci sont plus basiques.

Les quantités d'aminoacide fixé dans les conditions du tableau I sont proportionnelles au nombre d'atomes de carbone qui sépare les groupements NH_2 et COOH (*fig.* 2).

Nous avons étudié en outre l'adsorption d'aminoacides identiques en ce qui concerne la distance séparant les deux fonctions, mais qui diffèrent par leur poids moléculaire.

Dans le tableau II sont consignés les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus et à pH 2.

La taille de la molécule ne semble pas intervenir dans ce mécanisme d'adsorption contrairement à ce qui est connu pour l'adsorption des amines dans les mêmes conditions ([4]).

(*) Séance du 9 mars 1959.

([1]) J. E. Gieseking et C. F. Ensminger, *Soil Science*, U. S. A., 51, 1941, p. 125-132.
([2]) A. Haxaire, *Thèse Doct. Pharmacie*, Nancy, 1956.
([3]) S. Mattson, *Soil Science*, U. S. A., 23, 1932, p. 41-72.
([4]) O. Sieskind et R. Wey, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 74.
([5]) O. Talibudeen, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, p. 583.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée des variations de résistance et de bruit dans les couches minces d'or, d'argent et de cuivre.* Note (*) de M. Clément Uny, transmise par M. Louis Néel.

Dans cette Note on décrit l'évolution de la résistance, les écarts à la loi d'Ohm et l'effet de scintillation observés, sous vide, sur des couches granulaires relativement stables d'or, d'argent et de cuivre.

Ce travail est relatif à l'étude comparée des propriétés électriques de couches métalliques très minces, déposées par projection thermique sur support de silice, et maintenues, depuis leur formation jusqu'à la fin des mesures, sous un vide dynamique de 5.10^{-6} mm Hg. Les expériences ont porté sur trois métaux d'une même colonne du tableau de Mendeleiev : l'or, l'argent et le cuivre (par ordre de réactivité chimique croissante).

La préparation des lames et les mesures ont été conduites conformément aux méthodes déjà décrites à propos d'expériences antérieures ([1]) effectuées uniquement sur l'argent et au cours desquelles avaient été mis en évidence les points suivants :

a. la résistance des couches normalement projetées « en une seule fois » croît très vite après leur formation. Par contre, si l'on projette d'abord une couche extrêmement fine d'argent (résistivité superficielle très grande :

$R_s \gg 2,5 . 10^{11}\ \Omega$) puis, sur ce tapis préliminaire, la couche proprement dite, le film résultant se stabilise assez rapidement et permet notamment des mesures systématiques d'écarts à la loi d'Ohm et d'effet de scintillation;

b. les variations de résistance résultent de la superposition de trois phénomènes distincts : augmentation de résistance par évolution natu-

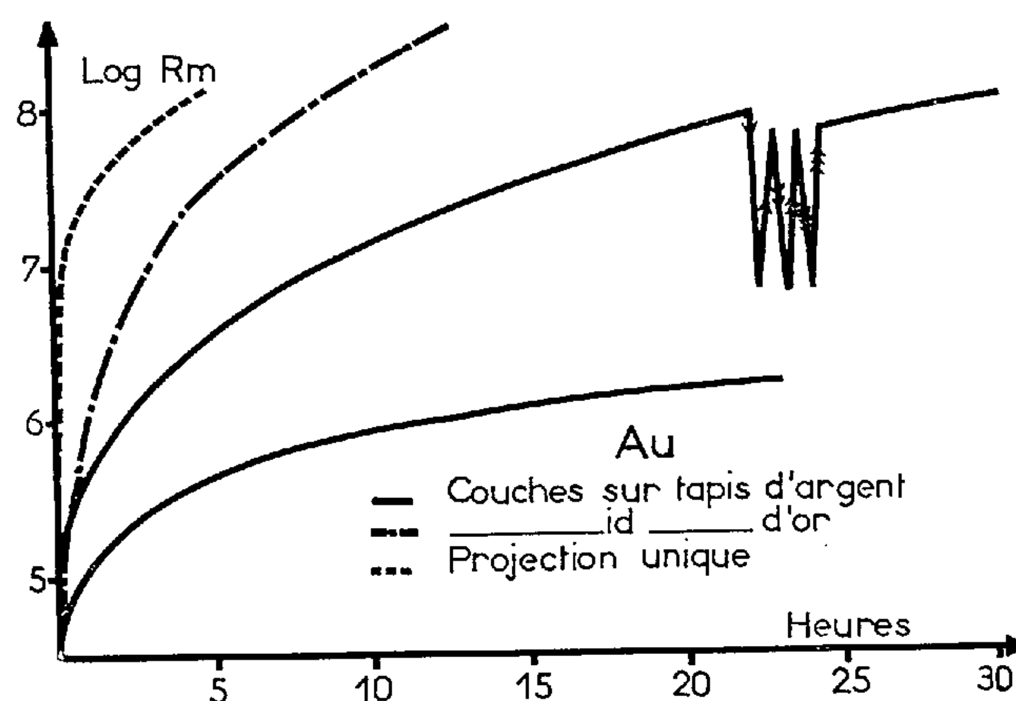


Fig. 1.

relle ou vieillissement, variations réversibles de la résistance en fonction de la tension appliquée (écarts à la loi d'Ohm), diminution irréversible, sous l'action du champ électrique, chaque fois que ce dernier se trouve à nouveau appliqué après une période de repos.

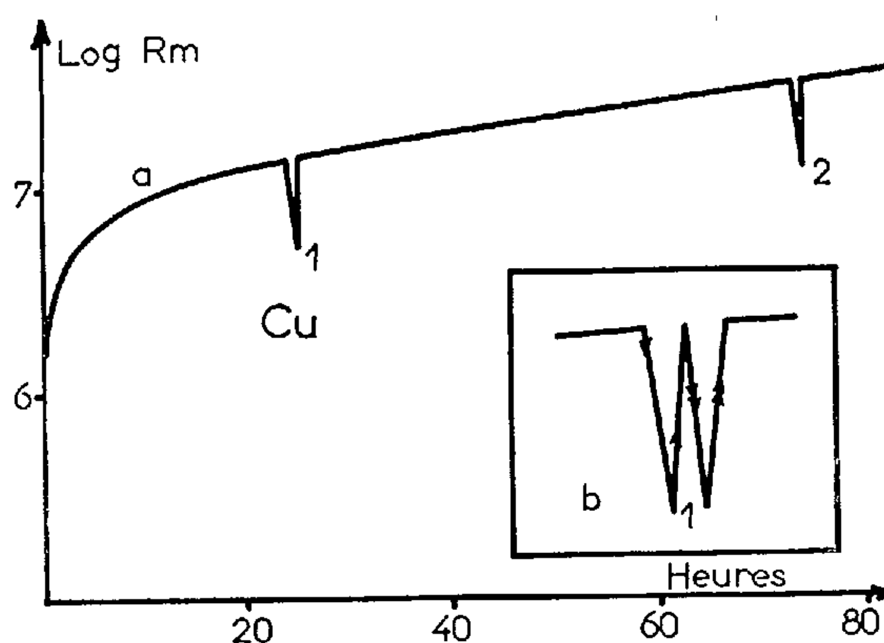


Fig. 2.

J'ai étendu les mesures précédentes aux cas de l'or et du cuivre. J'ai constaté que les *couches d'or* projetées en une seule fois ont, comme pour l'argent, une résistance qui croît très vite après la projection et présente une certaine instabilité. Les couches d'or obtenues par double projection d'or (tapis très fin suivi de la projection définitive) sont plus stables, mais leur résis-

tance croît encore rapidement. Par contre, les couches d'or projetées sur un très fin tapis d'argent se stabilisent plus vite et donnent (*fig.* 1) des caractéristiques analogues à celles correspondant aux couches d'argent sur tapis d'argent.

Enfin, les *couches de cuivre*, même projetées en une fois (*fig.* 2) se stabilisent rapidement; elles ont des écarts à la loi d'Ohm moins importants que ceux des couches d'or et d'argent (*fig.* 3) et ne semblent pas présenter de variations irréversibles de résistance sous l'action du champ appliqué. Lors des mesures des écarts à la loi d'Ohm, la résistivité superficielle des couches d'or, d'argent et de cuivre étudiées était comprise entre $2{,}5.10^{9}$ et $2{,}5.10^{10}$ Ω.

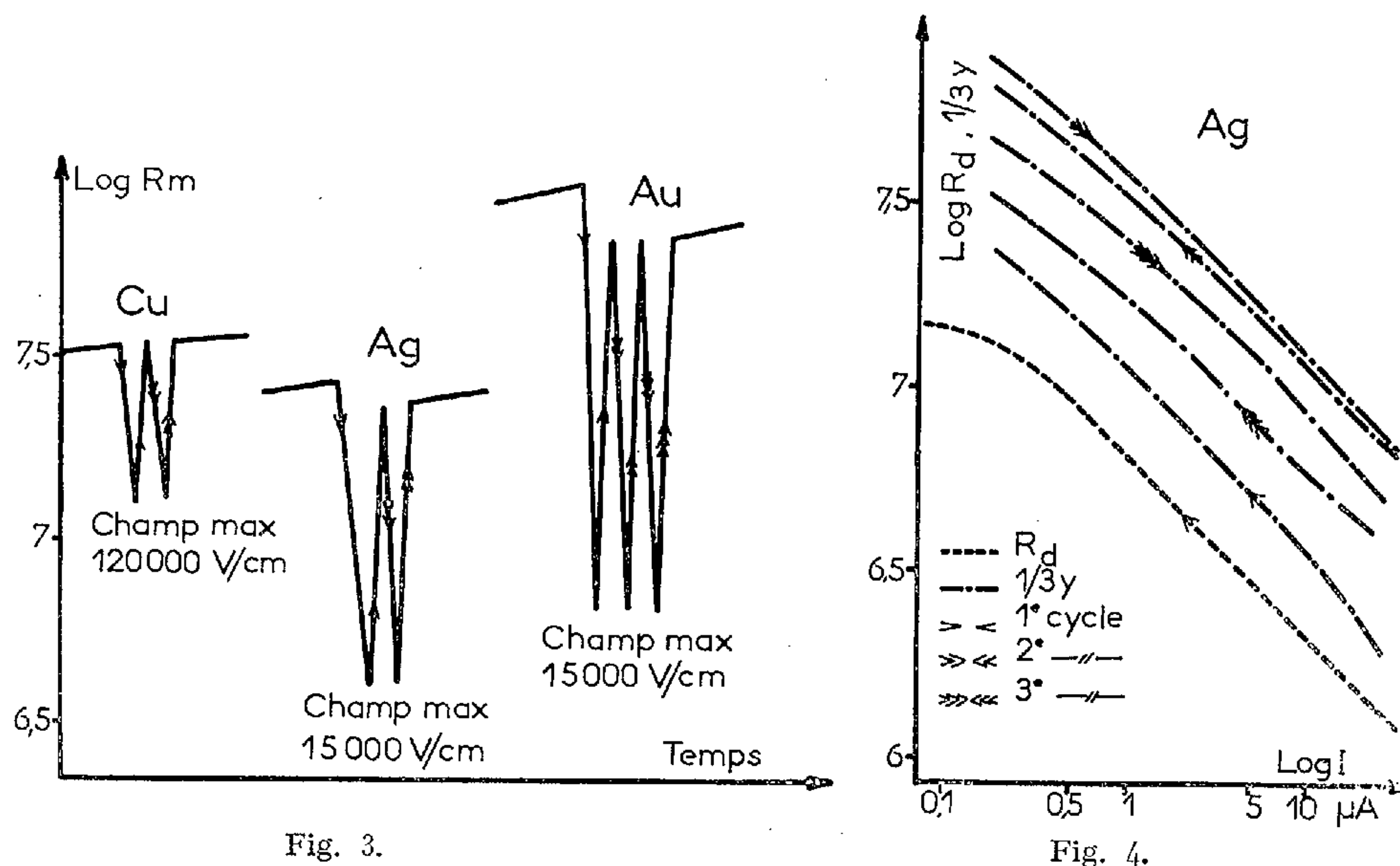


Fig. 3.

Fig. 4.

On peut attribuer l'évolution de résistance après la projection à un regroupement d'atomes métalliques en cristallites plus ou moins importants. La mobilité des atomes sur le support peut dépendre, entre autres, de la température de fusion du métal (pratiquement la même pour les trois métaux étudiés ici) et de leur degré d'adhérence au support, cette adhérence étant elle-même évidemment liée à leur réactivité chimique. La projection d'une fine couche atomique préliminaire ne pourrait que favoriser cette adhérence; par ailleurs, elle permettrait de matérialiser en quelque sorte le tapis dont l'existence a été invoquée pour tenter d'expliquer la conductivité électrique des couches granulaires [2].

La réalisation de couches minces d'or et d'argent relativement stabilisées m'a également permis de reprendre une étude systématique des variations de l'effet de scintillation de ces couches. On voit que la den-

sité spectrale $\overline{e_\nu^2}$ des fluctuations constituant cet effet peut être représentée par une relation empirique de la forme [3] $\overline{e_\nu^2} = K\,F(I)\,(I^2/\nu)$ où F (I) est une certaine fonction du courant continu I qui traverse la couche, K une constante et ν la fréquence. Des mesures effectuées à 1 000 c/s ont confirmé, aussi bien pour les couches d'or que pour celles d'argent, que les courbes représentant les variations $(1/3)\log F(I) = (1/3)\,Y$ et $\log R_d\,(I)$ [4] (où R_d est la résistance différentielle dV/dI) ont des pentes voisines dans un large domaine de log I.

La figure 4 représente pour une couche d'argent une caractéristique réversible $\log R_d = f(\log I)$ et plusieurs courbes $(1/3)\,Y = f(\log I)$ réversibles, obtenues au cours d'une série de mesures.

Les couches minces de cuivre présentent un bruit très faible difficilement mesurable.

(*) Séance du 9 mars 1959.

[1] C. Uny et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 906.

[2] A. Blanc-Lapierre et N. Nifontoff, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 230.

[3] C. Uny et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 729.

[4] N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1117.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'orientation cristalline sur l'édification du profil d'équilibre de surfaces de cuivre et d'argent par traitement oxydant aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jean Moreau** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons décrit dans diverses publications [1] les conditions d'apparition et les particularités cristallographiques du profil d'équilibre microgéométrique que certains métaux et alliages adoptent lorsqu'ils sont soumis aux températures élevées à l'action d'une atmosphère oxydante de composition appropriée. Tout récemment, nous avons montré avec Grønlund [2] que dans le cas du cuivre, l'édification de ce profil pouvait résulter d'un processus de diffusion superficielle, indépendamment de toute évaporation du métal.

Dans la présente Note, nous nous proposons de décrire la relation existant entre l'orientation cristalline et les facettes développées au cours du traitement de deux métaux cubiques à faces centrées, le cuivre et l'argent. Il existe, en effet, une certaine divergence à cet égard entre les résultats de Gwathmey et Benton [3] qui identifient sur le cuivre les plans (111) et (011) et ceux de A. W. J. Moore [4] qui identifient sur l'argent les plans (111) et (001).

Nos essais ont été réalisés sur des plaquettes de cuivre et d'argent recristallisées par solidification lente selon la méthode de Bridgman. Suivant la

vitesse de solidification les échantillons sont monocristallins ou comportent un petit nombre de cristaux de dimensions moyennes. Les surfaces recuites dans l'hydrogène et polies électrolytiquement dans leur bain spécifique — phosphorique pour le cuivre et cyanure pour l'argent — sont traitées en atmosphère oxydante de façon à obtenir un profil aussi proche que possible de l'équilibre; dans le cas du cuivre il faut environ 5 h à 1 050°C sous une pression partielle d'oxygène de $1,3.10^{-4}$ mm; dans le cas de l'argent, il suffit de maintenir celui-ci dans l'air à la pression atmosphérique ($p_{O_2} = 0,2$ atm) à une température proche du point de fusion.

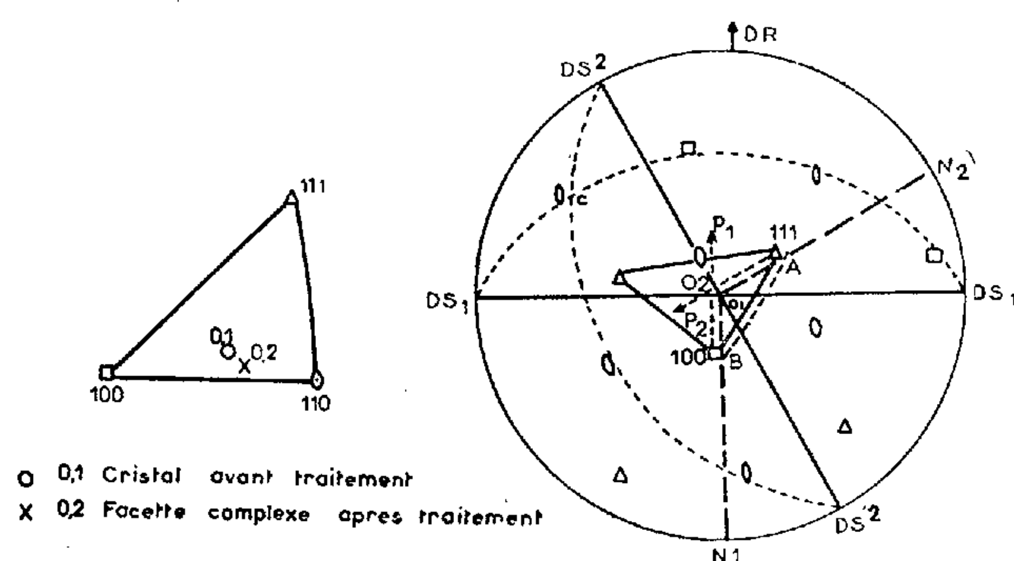


Fig. 1.

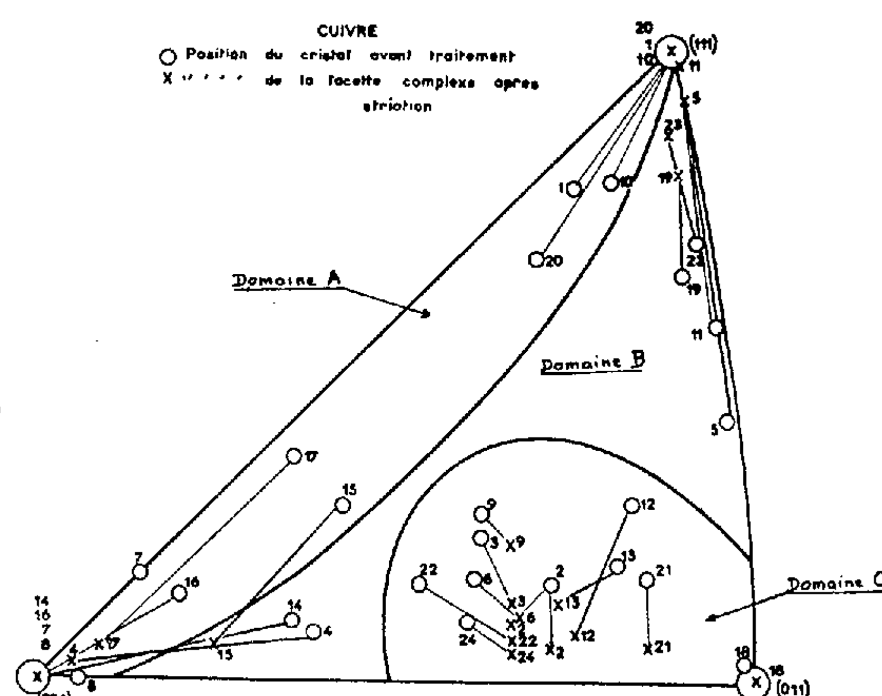


Fig. 2.

Dans ces conditions, il apparaît sur chaque cristal étudié trois systèmes de stries au maximum. La direction des arêtes, repérées sur les micrographies à fort agrandissement, est reportée sur la projection stéréographique du diagramme de Laue en retour. Un dispositif de réflexion lumineuse, combiné à une platine goniométrique, permet d'évaluer à $\pm 2^{\circ}$ près l'angle des facettes par rapport au plan d'origine. L'examen d'un grand nombre de cristaux montre que les directions des arêtes ne correspondent pas nécessairement à des axes d'indices simples; quant aux facettes, elles correspondent aux deux plans d'indices simples (001) et (111) — plans de densité maximum dans le système cubique à faces centrées — et à un plan d'indices complexes.

L'orientation de la facette complexe a été déterminée en utilisant une méthode stéréographique, apparentée à celle préconisée par Lacombe [5] pour l'étude des joints de macles ou des lignes de glissements (*fig.* 1). Sur la projection stéréographique du cristal O_1, on trace les directions des stries DS_1 et DS_2 par rapport à une direction de référence DR et leurs normales extérieures N_1 et N_2. La normale est le lieu des pôles de tous les plans susceptibles de couper la surface parallèlement aux arêtes des stries. L'orientation de la facette inconnue O_2 correspond donc à l'inter-

section des normales P_1 et P_2 aux directions des stries passant par les pôles (001) et (111). On vérifie alors qu'en amenant par rotation et inclinaison l'intersection O_2 au centre de la projection O_1, de façon que la facette devienne parallèle à la surface d'origine, les pôles (001) et (111) se placent bien sur les normales en A et B.

On a rassemblé à titre d'exemple (*fig.* 2) sur le triangle stéréographique conventionnel l'ensemble des résultats obtenus sur 24 cristaux d'une plaquette de *cuivre*. L'orientation des surfaces cristallines avant traitement est symbolisée par le signe O, celle des facettes complexes après traitement par X; le trait qui relie les deux positions indique le sens du déplacement. Ce triangle comporte trois domaines : dans le domaine A les dénivellations sont faibles et les terrasses relativement grandes et planes; dans le domaine B et dans le domaine C la réalisation du profil d'équilibre tend à s'opérer par formation de figures en relief (B) ou en creux (C) (Planche I).

Les expériences précédentes montrent que la forme du profil d'équilibre dépend de l'orientation de la surface d'origine. Le problème se pose de savoir ce que devient la facette complexe au cours de l'évolution de surfaces d'orientations variées vers ce profil d'équilibre.

1° Lorsque la surface cristalline fait avec le plan (001) un angle dièdre inférieur à 25° environ (*fig.* 2, cristaux 4, 14, 17) les plans (001) et (111) coupent cette surface suivant deux systèmes de stries sensiblement perpendiculaires. La facette complexe tend à se confondre avec (001).

2° Pour une inclinaison sur le plan (111) inférieure à 25° environ (*fig* .2, cristaux 5, 11, 20), il apparaît trois systèmes de stries concrétisant les plans (111), (001) et (001). La facette complexe tend à se confondre avec (111).

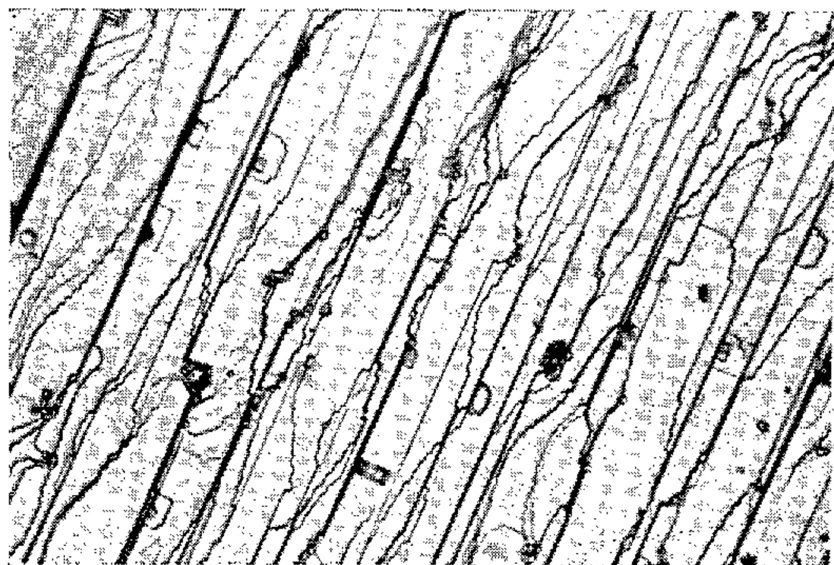
3° Pour les surfaces situées dans la région centrale du triangle (*fig.* 2, cristaux 2, 12, 22) la facette complexe qui apparaît transitoirement est délimitée par les trois systèmes de plans simples (001), (111) et (111); elle tend à disparaître au profit de ces derniers lorsque la surface se rapproche de l'équilibre.

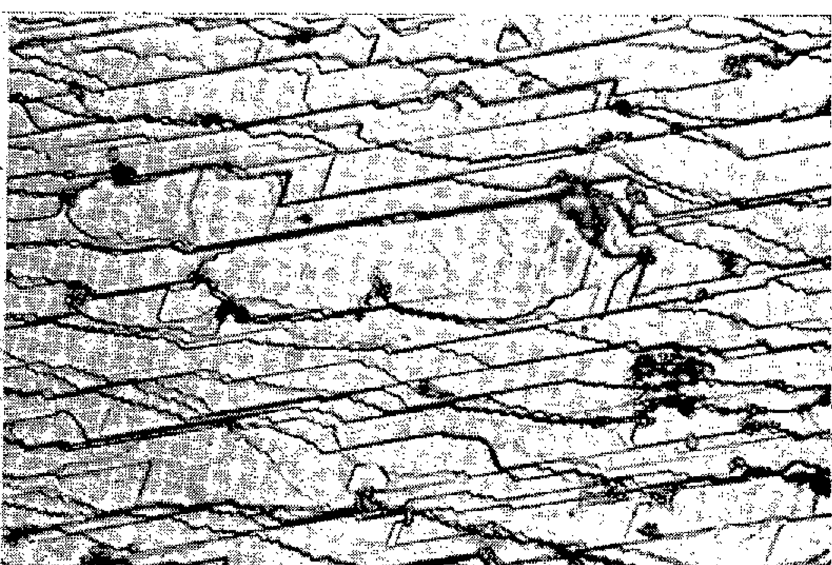
L'édification progressive du profil strié sur l'*argent* a pu être suivie, d'autre part, grâce à des examens successifs de la surface de ce métal en voie d'évolution.

Dès les premières heures du traitement, il apparaît généralement une famille de stries parallèles, dont l'un des versants est constitué par le plan d'indices simples (100) ou (111) le plus voisin de la surface, et dont l'autre est un plan d'indices complexes. Au fur et à mesure que le traitement se poursuit, on voit s'amorcer sur ces stries des séries de décrochements périodiques qui conduisent aux trois familles de facettes précédemment observées sur le cuivre. La planche II montre quelques aspects de cette évolution sur une surface inclinée de 3° par rapport au plan (111), après 5,50,

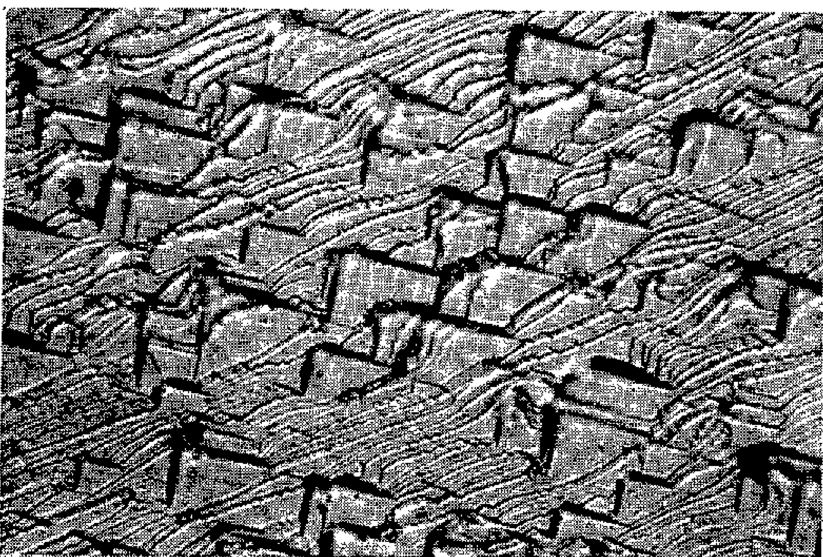
PLANCHE I.

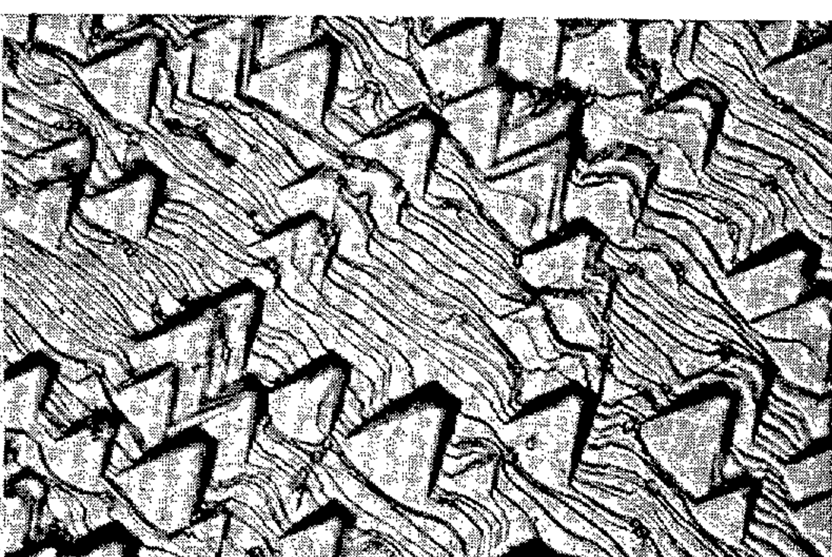
× 600





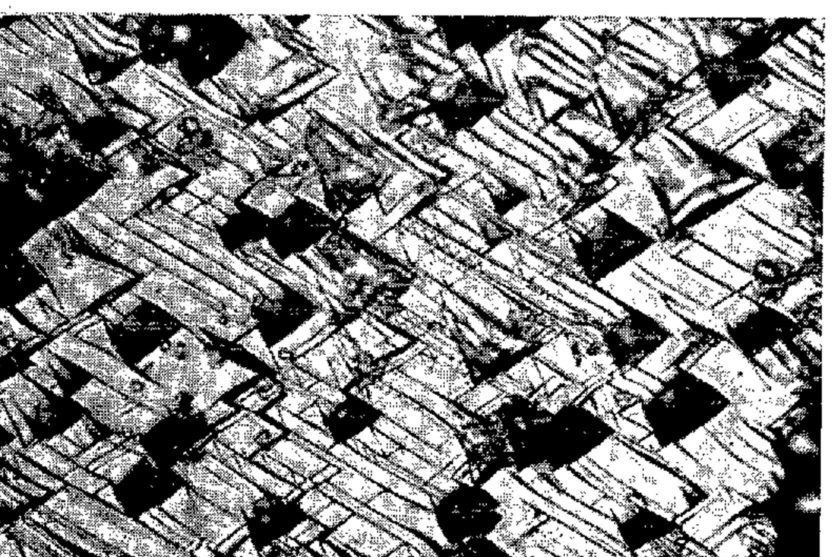
cristal 7 Domaine A cristal 1





cristal 4 Domaine B cristal 11





cristal 6 Domaine C cristal 2

Facies de striation : influence de l'orientation cristalline
(Cuivre 5 heures 1050°C $P_{O_2} = 1,3 \times 10^4$ mm).

PLANCHE II.

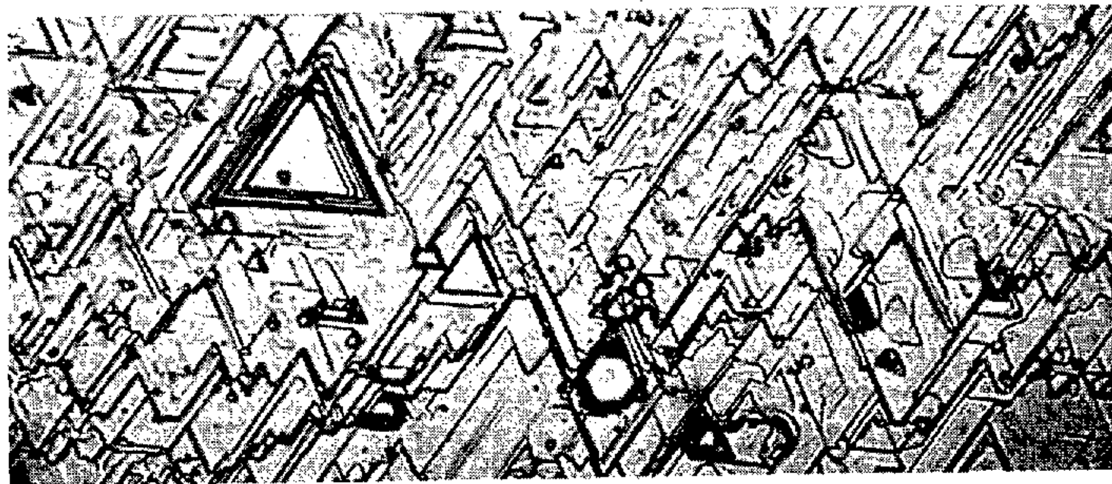
× 225



5 h

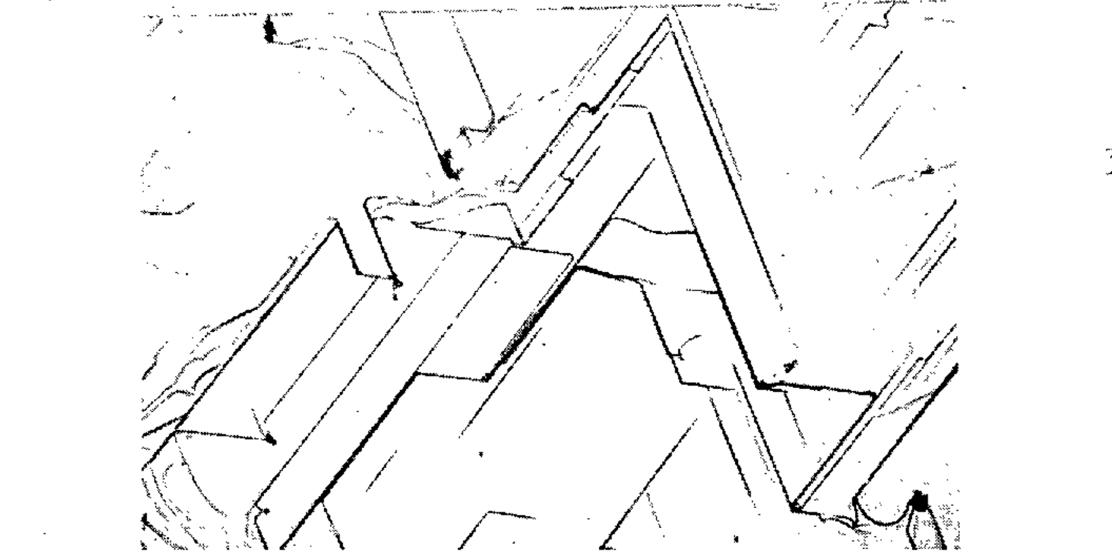


50 h



100 h

× 450



300 h

Édification du profil d'équilibre : influence de la durée de traitement (Argent dans l'air à 935° C, cristal à 3° de (111)).

100 et 300 h de maintien dans l'air à 935° C. On remarquera la présence, au début de l'expérience, d'une famille de stries à grandes terrasses et à bords curvilignes.

L'évolution des surfaces de cuivre et d'argent s'opère donc de la même manière, et doit être considérée comme caractéristique de la structure cubique à faces centrées.

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) J. Moreau et J. Bénard, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1571; 242, 1956, p. 1724; 246, 1958, p. 2476.

(2) J. Bénard, J. Moreau et F. Grønlund, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 756.

(3) A. T. Gwathmey et A. F. Benton, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 431.

(4) A. W. J. Moore, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 293.

(5) P. Lacombe, *J. Inst. Met.*, 81, 1952-1953, p. 735; Discussion du Mémoire de G. E. C. Tucker et P. C. Murphy, *ibid.*, p. 235.

(*I.R.S.I.D., Saint-Germain-en-Laye*
et E.N.S,C.P., Laboratoire de Chimie minérale B.
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude du diagramme des alliages or-cuivre autour de la composition* $AuCu_3$. Note (*) de MM. **Antoine Pianelli** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs retrouvent dans les alliages or-cuivre de composition voisine de $AuCu_3$ des formes structurales α, I et II comparables à celles qui existent autour de AuCu; cependant les domaines d'équilibre de la forme $AuCu_3$ II et des mélanges (I + II) et (II + α) s'interpénètrent.

Nous avons poursuivi l'étude du diagramme or-cuivre précédemment entreprise (1) en examinant, par les mêmes méthodes, les alliages de composition voisine de $AuCu_3$. La figure 1 rassemble les résultats de ces travaux et met en relief les analogies et les différences entre AuCu et $AuCu_3$.

Pour la composition $AuCu_3$, on passe de la forme α « désordonnée » à la forme I « ordonnée » bien connues (1), (2), (3), (4), (5), (6) à la température de 388°C (point P); cette transformation est parfaitement réversible.

Dans le domaine des alliages plus riches en or que $AuCu_3$, on obtient les arcs PQ et PR qui limitent respectivement les domaines de phase unique de α et de I. Les clichés Debye-Scherrer des alliages dont l'état d'équilibre est représenté par un point situé dans la région PQR, possèdent, à côté des raies de la forme I, les raies « satellites » caractéristiques d'une forme II, orthorhombique allongée, qu'il faut rapprocher de AuCu (II) (1), (7), (8). Nous estimons la proportion de forme II dans le mélange (I + II) en mesurant le rapport

$$\rho = \frac{(\mathrm{II})}{(\mathrm{I}) + (\mathrm{II})},$$

(I), intensité de la raie de surstructure caractéristique de la forme I;
(II), somme des intensités des raies accompagnant la raie de surstructure.

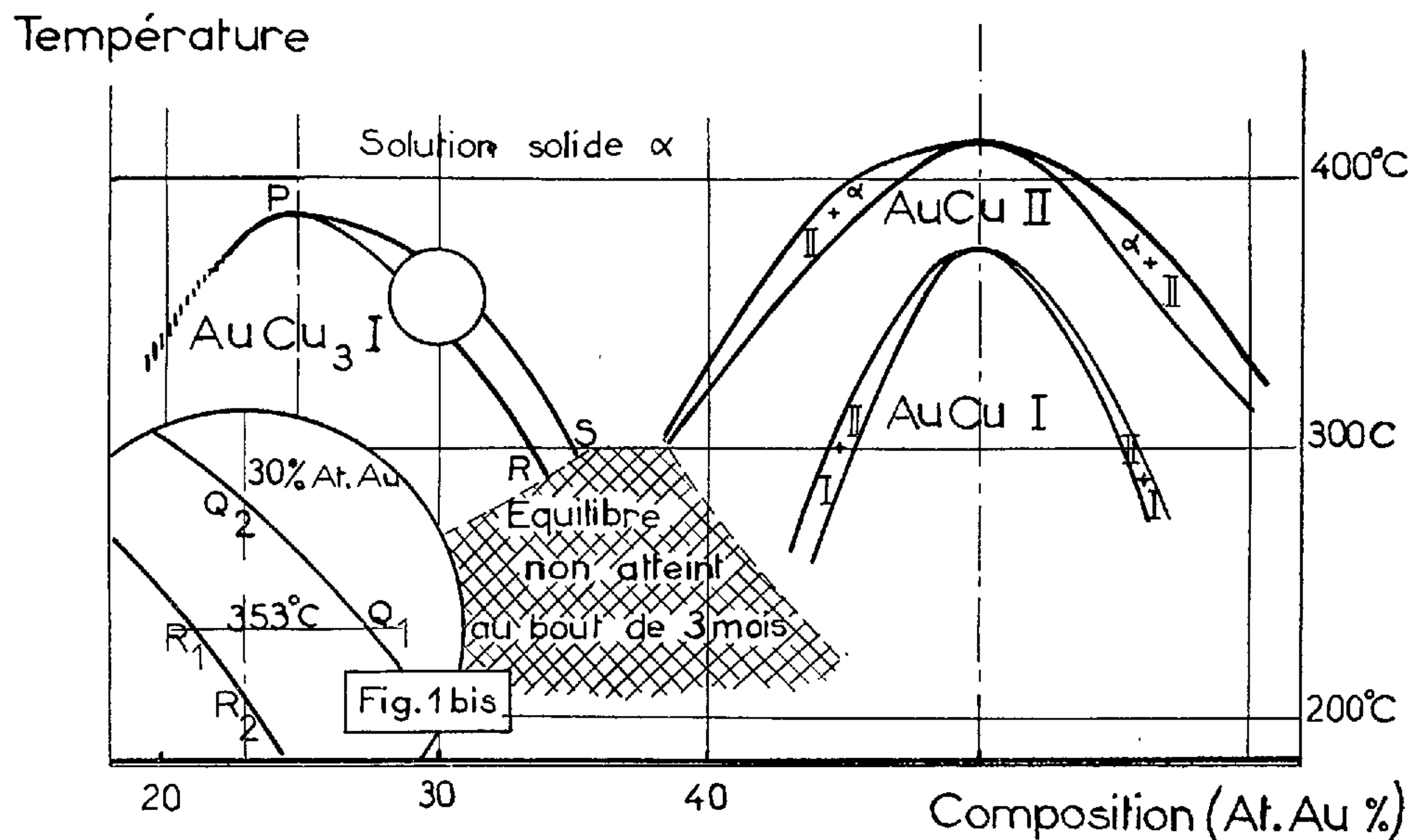


Fig. 1. — Diagramme des alliages or-cuivre autour de AuCu et $AuCu_3$.
α, solution solide désordonnée cubique à faces centrées;
I, forme ordonnée cubique à 4 atomes par maille;
II, forme ordonnée orthorhombique à maille allongée.

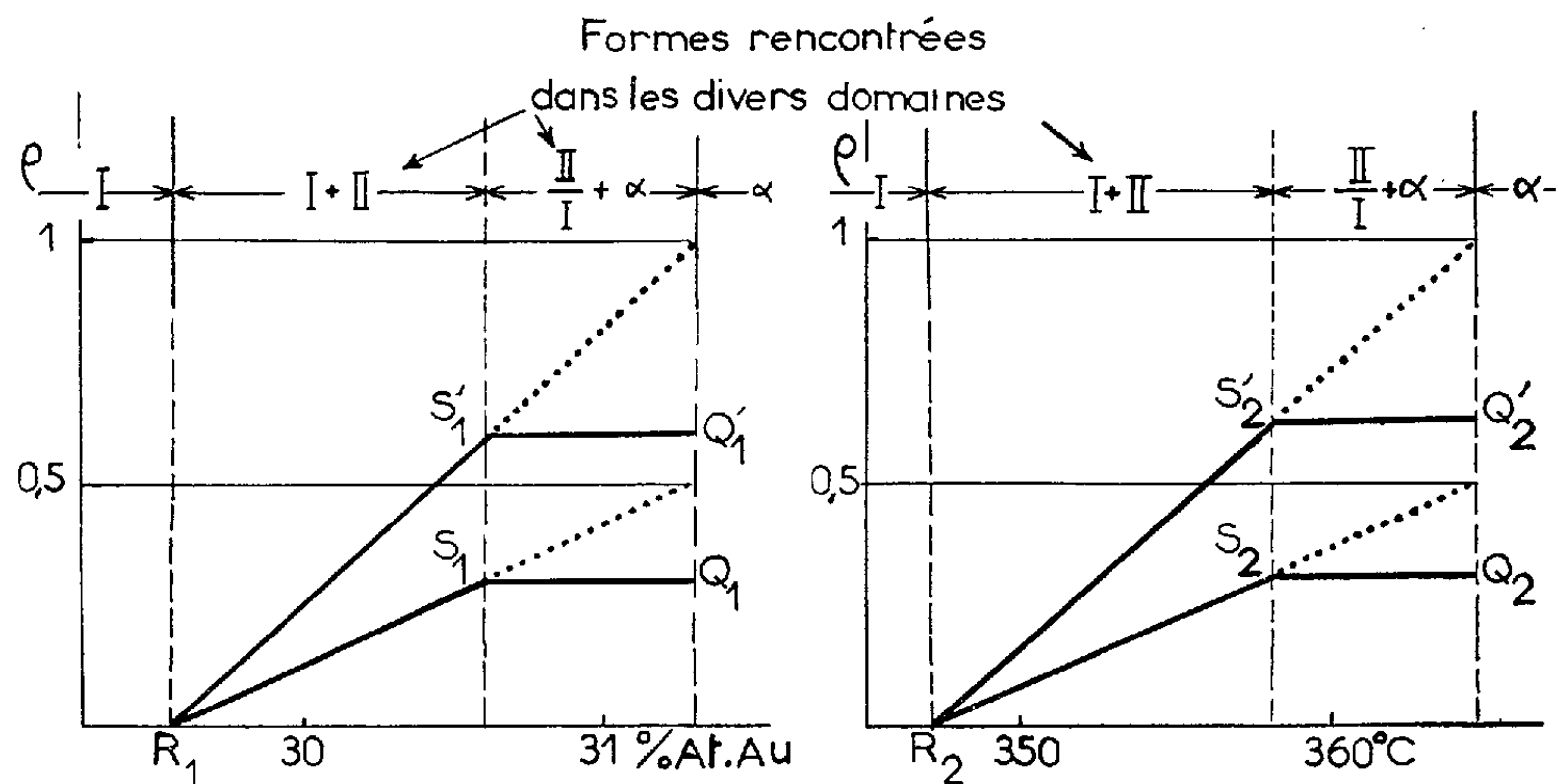


Fig. 2. — Variations du rapport $\rho = (II)/[(I) + (II)]$
en fonction de la composition et de la température.
a. Isotherme 353° C (trajet R_1Q_1);
b. Composition 30 % at. Au (trajet R_2Q_2).
$R_1S_1Q_1$ et $R_2S_2Q_2$: courbes relatives aux raies des groupes (110) et (112);
$R_1S'_1Q'_1$ et $R_2S'_2Q'_2$: courbes relatives aux raies (120).

Les variations de ρ en fonction de la composition le long de l'isotherme R_1Q_1 (*fig.* 1 *bis*) selon la loi représentée sur la figure 2 *a*, et en

fonction de la température le long du segment R_2Q_2 (titre constant) suivant la loi représentée sur la figure 2 *b*, montrent que la forme I se transforme réversiblement en II suivant un mécanisme du premier ordre jusqu'aux points S_1, S'_1, S_2 ou S'_2. Au-delà de ces points, ρ reste constant : les formes I et II disparaissent simultanément au profit de la forme α qui reste seule (points Q_1 et Q_2, *fig.* 1 *bis*; Q_1, Q'_1, Q_2 et Q'_2, *fig.* 2).

Par analogie avec AuCu (*fig.* 1), on peut considérer la région RPQ comme résultant de la confusion des domaines I + II, II et II + α.

Les alliages plus riches en cuivre que $AuCu_3$ présentent également un domaine de mélanges dans lequel apparaît la forme II. Le profil aplati des raies de « surstructure » interdit toute étude quantitative valable de cette région du diagramme.

Bien que certaines de nos expériences aient duré jusqu'à trois mois, nous ne sommes pas parvenus à atteindre l'équilibre dans la région couverte de hachures croisées.

Nous avons retrouvé, vers 200-250°C et dans tout le domaine de composition entourant $AuCu_3$, la forme orthorhombique à ordre très imparfait déjà signalée par Raether ([9]), Guinier et Griffoul ([5]) pour la composition $AuCu_3$. Ces auteurs l'ont observée un peu au-dessus de 388°C; Guinier et Griffoul l'ont obtenue, comme nous-mêmes, à basse température. Cette structure se distingue nettement de $AuCu_3$ II que nous avons trouvée dans le domaine PQR, par l'extrême largeur des raies (100) et (110) et l'absence complète de raies de surstructure d'indices supérieurs.

(*) Séance du 9 mars 1959.

([1]) A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1537.
([2]) C. Sykes et H. Evans, *J. Inst. Metals*, 58, 1936, p. 255-280.
([3]) E. A. Owen et G. Mac A. Sim, *Phil. Mag.*, 38, mai 1947, p. 342-354.
([4]) I. G. Edmunds, R. M. Hinde, A. Lipson et A. J. C. Wilson, *Nature*, 160, n° 4061, 1947, p. 304-305.
([5]) A. Guinier et R. Griffoul, *Rev. Mét.*, 45, n° 10, 1948, p. 387-396.
([6]) F. E. Jaumot jr et C. H. Sutcliffe, *Acta Met.*, 2, n° 1, 1954, p. 63-74.
([7]) C. H. Johansson et J. O. Linde, *Ann. Phys.*, V, 25, n° 1, 1936, p. 1-48.
([8]) S. Ogawa et D. Watanabe, *Acta Cryst.*, 7, n° 4, 1954, p. 377-378.
([9]) H. Raether, *Z. angew. Physik*, 4, n° 2, 1952, p. 53-59.

(*Laboratoire de l'État métallique,*
Faculté des Sciences
et École Nationale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines de Nancy.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique de l'influence de la température de vieillissement sur la précipitation du carbone dans le fer pur.* Note (*) de MM. **Bernard Migaud**, **Christian Messager** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (1), nous avions montré par mesure de la résistivité électrique aux très basses températures, que la précipitation du carbone s'effectuait en deux stades. L'étude des propriétés mécaniques et la microscopie électronique confirment ces résultats.

Les mesures de la résistivité électrique ρ d'éprouvettes de fer pur électrolytique contenant 0,075 % de carbone et trempées depuis 720° C avaient permis de mettre en évidence deux parties dans l'évolution de cette résistivité. La première ($0,450 > \rho > 0,240$) avait été attribuée à une précipitation fine qui agit fortement sur la résistivité électrique et les propriétés

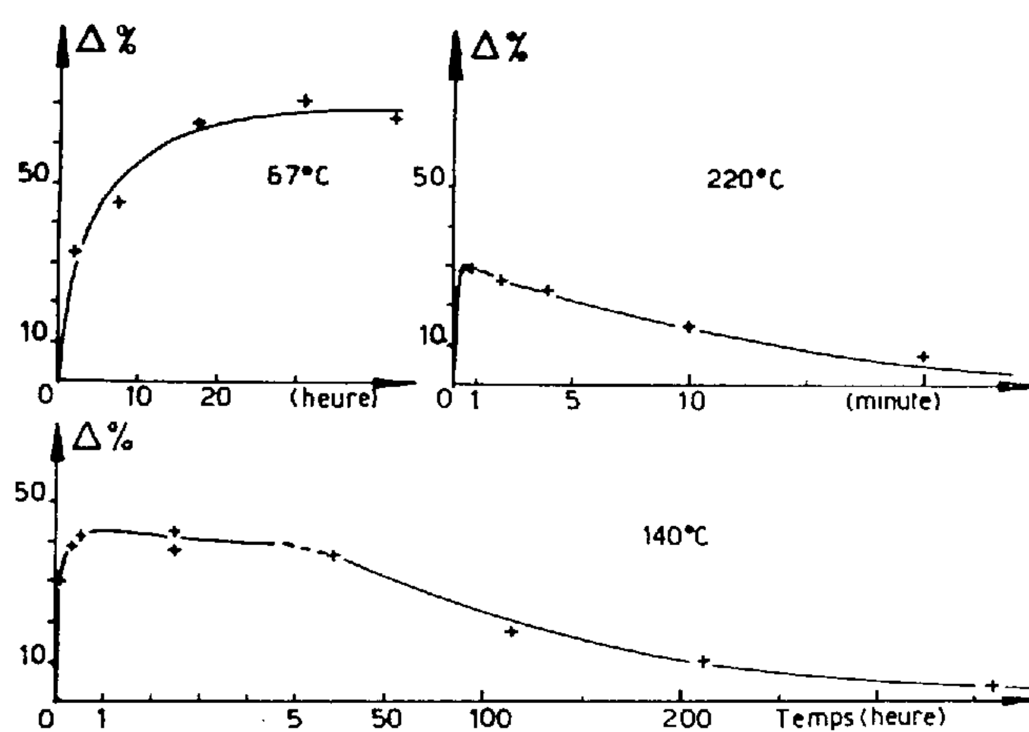


Fig. 1. — Influence de la température de vieillissement sur la variation des caractéristiques mécaniques.

mécaniques (2); la seconde ($0,240 > \rho > 0,150$) correspondrait à un phénomène de coalescence. Ces deux stades ne s'observent bien que pour des températures de vieillissement relativement élevées, 150° C par exemple; par contre, pour des températures inférieures à 100° C, le second n'apparaît pas.

L'étude des propriétés mécaniques donne des résultats analogues (*fig.* 1). A 67° C, la grandeur Δ précédemment définie (3) augmente continuement et se stabilise vers 70 % même si le vieillissement est prolongé pendant deux mois. Aux températures supérieures (140 et 220° C) Δ passe par un maximum. L'augmentation de Δ doit correspondre à la précipitation fine, sa diminution à la coalescence. L'examen des courbes montre que la

valeur maximum de Δ dépend de la température de vieillissement. Nous pensons que ce phénomène est dû à un début de coalescence au cours du premier stade, d'autant plus important que la température est plus élevée.

De plus, pour des conditions de trempe et d'écrouissage identiques, le tableau suivant montre que les temps nécessaires pour que Δ atteigne sa valeur maximum et que ρ soit égal à 0,240 sont comparables.

	140° C.	220° C.
Temps pour que Δ soit maximum............	30 mn	30 à 45 s
Temps pour que Δ = 0,240, après 4 % d'écrouissage (fin du premier stade)................	25 à 75 mn	36 à 90 s

En vue de compléter cette étude, nous avons examiné au microscope électronique des échantillons correspondant aux différentes étapes de vieillissement.

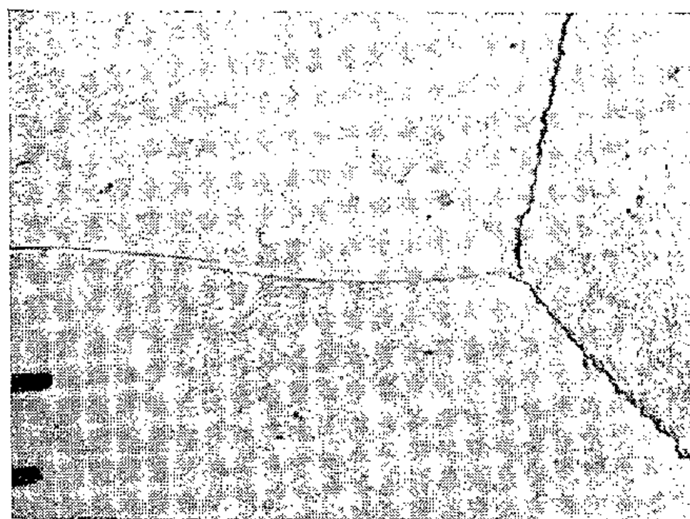


Fig. 2. — Vieilli un mois à 70° C (× 10 000).

Les échantillons trempés à l'eau depuis 720° C sont vieillis respectivement 1 mois à 70° C, 28 mn à 160° C et 48 h à 220° C. Après polissage électrolytique et attaque au nital 2 % (10 s) nous prenons une empreinte de la surface de l'échantillon que nous examinons en transmission au microscope électronique. Nous avons utilisé concurremment les techniques de répliques directes au carbone et de répliques doubles aluminium-carbone. Les répliques directes au carbone sont détachées dans une solution alcoolique de brome à 10 %. Les observations microscopiques ont été effectuées à des grossissements compris entre 5 000 et 50 000.

Aucun précipité n'a pu être décelé sur les échantillons vieillis à 70° C (*fig.* 2).

De petits précipités apparemment orientés suivant des directions privilégiées (en accord avec les observations de Pitsch) [4] sont visibles sur l'échantillon vieilli 28 mn à 160° C (*fig.* 3). Le temps de vieillissement de cet échantillon correspondant à la fin du premier stade, il faut admettre que les précipités ont commencé à coalescer. L'étude des propriétés méca-

niques (*fig.* 1) nous avait déjà fait envisager ce début de coalescence au cours du premier stade.

L'examen de l'échantillon vieilli à 220° C montre des précipités nettement plus gros que précédemment (*fig.* 4).

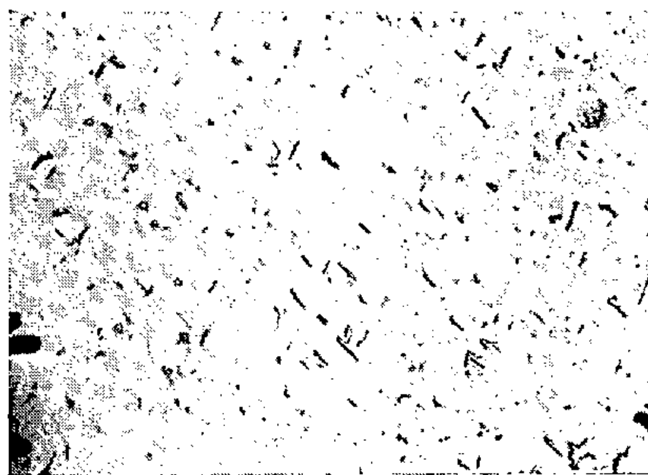


Fig. 3. — Vieilli 28 mn à 160° C (× 10 000).



Fig. 4. — Vieilli 48 h à 220° C (× 10 000).

Signalons enfin qu'un échantillon ayant subi deux vieillissements successifs, 30 jours à 70° C et 48 h à 220° C, présente le même aspect micrographique que l'échantillon vieilli directement à 220° C.

En conclusion, la micrographie électronique confirme les résultats antérieurs et montre en particulier que l'état du précipité, au cours de vieillissements à des températures inférieures à 100° C, est d'une finesse telle qu'il ne peut pas être décelé à des grossissements de l'ordre de 50 000.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(¹) B. Migaud, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1003.

(²) B. Migaud et M. Wintenberger, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 425; B. Migaud et J. Talbot, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2282.

(³) B. Migaud et J. Talbot, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1771.

(⁴) W. Pitsch, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 175.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'enrichissement en impuretés des joints de grains de bicristaux d'aluminium préparés par solidification progressive.* Note (*) de MM. **Claude Goux** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des phénomènes de fusion aux joints des grains de l'aluminium et de l'enrichissement en impuretés dans ces zones a déjà fait l'objet de recherches au Laboratoire de Vitry ([1]), ([2]). Nous avons pu apporter, grâce à l'utilisation de bicristaux d'aluminiums de différentes puretés, de nouvelles précisions sur ce sujet.

Nous avons déjà décrit la technique de préparation d'échantillons bicristallins d'aluminium ([3]), ([4]). Ces bicristaux d'orientations déterminées à l'avance, sont obtenus par solidification progressive, sous vide, à partir de deux germes monocristallins soigneusement orientés; on prépare, dans ces conditions, des bicristaux dont le joint est parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon.

Dans certaines limites de pureté de l'aluminium, nous avons constaté l'apparition d'une ride en relief dont la position coïncide avec celle du joint et qui se forme au cours même de l'opération de solidification sous vide. La hauteur et la largeur de cette excroissance sont de quelques dizaines de microns. Le sommet de la ride est affecté d'un très petit sillon en creux que nous avons attribué à une attaque thermique du joint sous vide et à température élevée. La figure 1 schématise la coupe transversale de l'ensemble ride-sillon. L'importance de la ride a été caractérisée par la mesure a de la demi-largeur à la base, déterminée au microscope en éclairage rasant.

La ride apparaît nettement avec l'aluminium de titre 99,9 et 99,99 %, mais elle est plus étroite pour l'aluminium le plus pur : ainsi, pour un bicristal d'axe [100] et désorienté de 45°, a est de 75 μ pour l'aluminium 99,9 et de 50 μ pour l'aluminium 99,99 %. Par contre, la ride n'existe pas sur des bicristaux d'aluminium purifié par la méthode de la zone fondue.

D'autre part, nous avons également étudié le rôle des facteurs cristallographiques sur ce phénomène. Le tableau suivant montre l'influence de la désorientation sur la grandeur a pour des bicristaux d'aluminium 99,9 %, d'axe commun [100] et dont le plan de joint est plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux.

Angle de désorientation entre les deux cristaux constituant le bicristal.	a (μ).	Angle de désorientation entre les deux cristaux constituant le bicristal.	a (μ)
45°	75	10°	40
30	75	5	25
20	75	3	20

Nous avons, en outre, observé que la ride n'existait pas, quelle que soit la pureté de l'aluminium, pour des bicristaux dont le joint coïncide avec un plan de macle.

L'absence de ride dans le cas de l'aluminium de zone fondue prouve que le mécanisme de formation de cette excroissance résulte de la présence d'impuretés. Au cours de la cristallisation, les impuretés se concentrent

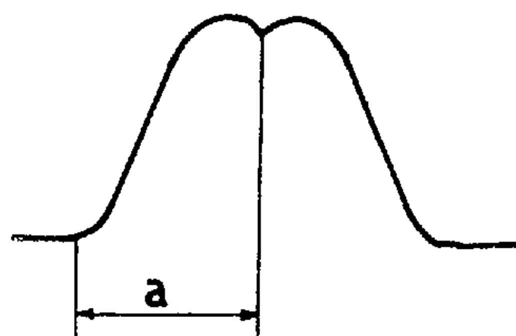


Fig. 1.

dans le joint et dans son voisinage; cette accumulation provoque un abaissement de la température de solidification dans cette région. Le front de solidification présente donc la forme schématiquement représentée sur la figure 2 [5]. Bien que le retrait accompagnant la solidification affecte principalement la direction longitudinale, il se produit cependant un léger abaissement du métal solide au-dessous du niveau du métal liquide; il résulte de cette différence de niveaux qu'à l'aplomb de l'indentation A de la figure 2, le niveau du liquide dépasse celui du métal solidifié au voisinage du joint.

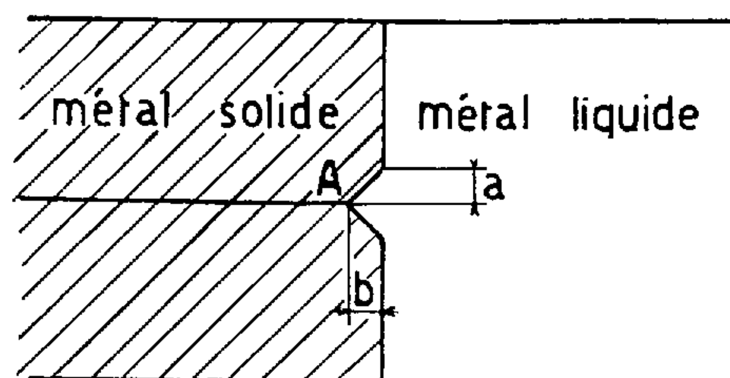


Fig. 2.

En admettant que la profondeur *b* de l'indentation est voisine de la demi-largeur *a* et en évaluant le gradient thermique dans le métal solidifié au voisinage du front de solidification nous avons calculé, d'une façon approchée, l'abaissement de la température de solidification provoquée par les impuretés concentrées dans le joint [6]. Pour un bicristal d'aluminium 99,9 % d'axe [100] et de 45° de désorientation, on trouve un abaissement voisin de 0,007° C. Pour le calcul de l'enrichissement du joint en impuretés correspondant à cet abaissement de température, nous avons admis que les impuretés de cette sorte d'aluminium étaient uniquement constituées par les impuretés conventionnelles (Fe, Cu, Si) et qu'elles

provoqueraient globalement un abaissement de température de solidification de 7° C pour une concentration de 1 % (7). Dans ces conditions, l'enrichissement du joint en impuretés serait de 10 parties par million pour le bicristal considéré.

En conclusion, nous avons montré que l'abaissement de la température de solidification des joints de grains semble dû essentiellement à la présence d'impuretés. Pour l'aluminium de zone fondue, qui apparaît ainsi, une fois de plus, comme un métal de très haute pureté, la température de solidification des joints coïncide avec celle du métal massif. D'autre part, la comparaison du comportement d'aluminiums de puretés différentes permet de penser que les impuretés sont relativement plus actives lorsque leur concentration dans le métal de base est faible. Enfin, il résulte des expériences effectuées sur des bicristaux avec joint de macle que l'enrichissement du joint est nul pour ce joint d'énergie nulle; de plus, dans les bicristaux d'axe [100], l'intensité de l'enrichissement, de même que l'énergie du joint, croît très vite lorsque la désorientation varie de 0 à 20° environ, puis reste pratiquement constante.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) G. Chaudron, P. Lacombe et N. Yannaquis, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1372.

(2) F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron, *Rev. Met.*, 50, 1953, p. 768.

(3) C. Goux et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1691.

(4) C. Goux et J. Montuelle, *Rev. Met.*, 56, 1959 (sous presse).

(5) W. A. Tiller et W. C. Winegard, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 209.

(6) Le gradient thermique dans le métal solide au niveau du front de solidification a été calculé en considérant uniquement l'écoulement de la chaleur latente de solidification; la valeur obtenue, approchée par défaut, est voisine de 1° C/cm.

(7) La valeur de 7° C a été estimée d'après des courbes de solidification intermédiaires entre liquidus et solidus; celles-ci correspondent à une solidification suffisamment avancée pour que la forme extérieure du métal soit fixée.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, Laboratoire de Vitry, du C. N. R. S.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de composés organiques sur des solutions d'orthophosphates monométalliques.* Note (*) de M. **André Boullé** et de Mlle **Armelle de Sallier Dupin**, transmise par M. Paul Lebeau.

L'addition de composés organiques oxygénés (éthanol, acétone, dioxanne, tétrahydrofuranne, etc.) ou non (pyridine, etc.) à des solutions de phosphate monocalcique donne lieu, à la température ambiante, à une précipitation de bicalcique soit hydraté, soit anhydre, soit à l'état de mélange des deux formes. Cette précipitation de phosphate monoacide a lieu dans d'autres cas ($PO_4HMg\ 3H_2O$).

Dans une étude antérieure l'un de nous, en collaboration avec Mme Lang-Dupont (1), a constaté que, lors de la préparation de phosphate bicalcique

hydraté par addition lente d'ammoniaque à une solution de phosphate monocalcique [7,56 g/l de $(PO_4H_2)_2Ca\ H_2O)$], il est possible de dépasser la valeur habituelle du pH de précipitation, soit 4,5, et d'atteindre des valeurs de l'ordre de pH 6, sans que le précipité de $PO_4HCa\ 2H_2O$ apparaisse.

Dans son étude du diagramme Ca^{++}—NH_4^+—H^+—PO_4^{---}—H_2O, Flatt (2) signale que le phosphate bicalcique hydraté ne se forme pas toujours dans le domaine où il constitue cependant le composé défini stable, et cet auteur envisage une sorte de sursaturation de la solution. Mais au cours de nouvelles expériences nous n'avons pu provoquer, par apport de germes, la précipitation de solutions de phosphate monocalcique neutralisées partiellement jusqu'à pH 6. Au contraire, l'addition de composés organiques, tels que l'acétone, le tétrahydrofuranne, etc., entraîne la précipitation de phosphate bicalcique. Cette observation nous a conduit à essayer l'action des solvants précédents sur la solution de phosphate monocalcique pure; dans tous les cas il y a formation de phosphate bicalcique; l'étude de ce mode particulier de préparation fait l'objet du présent travail.

Auparavant rappelons que, d'après les observations de Joly (3) et de Sanfourche (4), la mise en solution du phosphate monocalcique est accompagnée d'une légère décomposition du sel suivant la réaction d'équilibre $(PO_4H_2)_2Ca \rightleftharpoons PO_4H_3 + PO_4HCa$, et cette décomposition, contrairement à celle que provoquerait une hydrolyse, est d'autant plus importante que la concentration est plus grande. En conséquence le rapport $R = P_2O_5/CaO$ est en moyenne 1,05 dans les solutions que nous avons utilisées dont les concentrations sont voisines de 4,26 g/l P_2O_5.

Le phosphate bicalcique obtenu par action, à la température ambiante, de solvants organiques sur les solutions précédentes est, suivant le mode opératoire, soit hydraté, soit anhydre, soit à l'état de mélange des deux formes; aussi les rendements des préparations sont évalués par rapport à la chaux dont il ne reste plus — dans certains cas — qu'une faible quantité en solution.

Pour réaliser quelques préparations dans des conditions bien définies et reproductibles, nous avons utilisé l'appareil imaginé par Jolibois (5) pour obtenir un mélange instantané des réactifs dont l'écoulement a lieu avec le même débit maintenu constant; le précipité se forme alors dans un milieu de composition également constante.

Les essais ont d'abord été effectués avec des solvants pour lesquels nous n'avons trouvé aucune combinaison avec PO_4H_3 (ou les phosphates acides) décrite dans la littérature; c'est le cas pour l'acétone, les tétrahydrofuranne et pyranne. L'alcool éthylique et le dioxanne ont été ensuite utilisés; les phosphates correspondants sont connus mais décomposés par l'eau. Travers et Perron (6) ont signalé la formation de phosphates monoacides insolubles par action de l'alcool aqueux sur certains orthophosphates

diacides $(PO_4H_2)_2M$ (M = Ca, Mg, Zn, etc.). L'expérience nous a montré que la précipitation de la solution de $(PO_4H_2)_2Ca$ par addition rapide d'alcool est très partielle et n'a lieu qu'après un certain temps; dans les mêmes conditions, la précipitation est instantanée avec l'acétone et le dioxanne; les rendements atteignent 80 à 90 % en mélangeant des volumes égaux de solvant et de solution, et ils sont améliorés si l'on augmente la quantité de solvant.

Nous avons opéré également en présence de cristaux de phosphate monocalcique en grand excès par rapport à la quantité de sel en solution; le processus de précipitation se poursuit jusqu'à la disparition presque complète des cristaux qui se dissolvent progressivement cependant que le phosphate bicalcique précipite par l'action du solvant sur la solution.

L'état d'hydratation des divers échantillons de phosphate bicalcique a été examiné; il paraît dépendre essentiellement du mode opératoire suivi. Si à la solution agitée, on ajoute un volume égal de solvant :

1° lentement, la précipitation débute après addition d'un certain volume du solvant et donne toujours du phosphate hydraté;

2° rapidement, le produit recueilli contient une forte proportion :

a. de phosphate anhydre si la précipitation est instantanée (cas du dioxanne, de l'acétone); la perte au feu d'un échantillon a été de 9,3 % alors que la perte théorique est 6,6 % pour PO_4HCa et 26,16 % pour $PO_4HCa\ 2H_2O$;

b. de phosphate hydraté si le liquide reste limpide quelques instants avant l'apparition du précipité (cas de l'éthanol).

Il est intéressant de noter la formation au voisinage de la température ordinaire de phosphate bicalcique anhydre alors que la déshydratation de $PO_4HCa\ 2H_2O$ en suspension dans l'eau est extrêmement lente à 40° et exige encore plusieurs heures à 75°, accompagnée alors d'une hydrolyse notable; précisons que dans nos expériences la température atteignait parfois 35° par suite de la chaleur de mélange mais il faut envisager qu'elle peut être localement plus élevée. Néanmoins, il semble que l'obtention des formes hydratée et anhydre dépende plutôt du rapport des volumes respectifs de solution et de solvant mis en jeu, et de la formation possible d'associations moléculaires entre l'eau et les divers solvants utilisés.

Un certain nombre d'essais ont été effectués avec des solutions concentrées de $(PO_4H_2)_2Ca$ (50,4 g/l de sel monocalcique hydraté); les rendements des précipitations réalisées avec des volumes égaux de solvant (acétone, éthanol) et de solution dépassent 90 %; les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites sur l'hydratation du phosphate bicalcique selon le mode opératoire suivi.

Nous avons entrepris de généraliser ces premiers résultats d'une part, à d'autres phosphates monoacides, d'autre part, à des composés orga-

niques non oxygénés. Dès maintenant nous pouvons indiquer que :

1° le phosphate monoacide de magnésium $PO_4HMg\,3H_2O$ peut être obtenu par précipitation des solutions de $(PO_4H_2)_2Mg$ par l'acétone et le dioxanne;

2° la pyridine ajoutée à des solutions concentrées de $(PO_4H_2)_2Ca$ donne lieu à la formation de $PO_4HCa\,2H_2O$ avec un rendement presque quantitatif.

(*) Séance du 8 mars 1959.

(1) Mme Lang-Dupont, *Thèse*, Paris, 1958.

(2) Flatt, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 884.

(3) Joly, *Comptes rendus*, 97, 1883, p. 1480.

(4) Sanfourche, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1652.

(5) Jolibois, *Comptes rendus*, 169, 1919, p. 1095.

(6) Travers et Perron, *Ann. Chim. Phys.*, 10e série, 1-2, 1924, p. 151 et 306.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les polyséléniures de lanthanides, du lanthane au gadolinium.* Note de MM. **André Benacerraf**, **Louis Domange** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les polyséléniures de lanthanides, du lanthane au gadolinium, présentent un domaine d'homogénéité s'étendant approximativement de Me_2Se_4 à $Me_2Se_{3,6}$. Ils sont quadratiques; leur susceptibilité magnétique en fait de véritables polycomposés. Leurs propriétés chimiques et leur stabilité sont envisagées.

Le seul travail sur les polyséléniures de lanthanides est celui de Klemm de Koczy (1). Ils ont préparé les polyséléniures de lanthane, cérium, praséodyme de formule Me_2Se_4 et le polyséléniure $Nd_2Se_{3,5}$. Ils n'ont pu mettre en évidence aucun indice de la formation d'un polyséléniure de samarium. Il n'y a aucun résultat concernant les dérivés du gadolinium.

Les polyséléniures s'obtiennent en faisant passer un courant d'hydrogène pur et sec successivement sur du sélénium porté à 450° C et sur la terre rare que nous avons chauffée à différentes températures. Nous avons opéré de 450 à 1250° C. A 450° C, le polyséléniure se forme déjà, mais la réaction très lente risque de ne pas être complète. A 1250° C, on réalise la transformation totale de l'oxyde. La condition primordiale de la préparation est la pression en hydrogène sélénié qui doit être suffisante pendant tout le temps de la réaction (9 h).

L'action du sélénium sur le séléniure simple, en tubes cellé, à 600° C, constitue un mode de formation de ces polycomposés.

Tous les polyséléniures sont des solides gris-noirs et ternes. Ce sont de véritables polycomposés, dans lesquels le métal est trivalent. En effet,

la susceptibilité magnétique rapportée à un atome de métal est voisine, pour chacun des polyséléniures, de celles des séléniures simples correspondants comme le montre le tableau ci-dessous :

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	
$\chi_a . 10^{-6}$ C. G. S.	—32	2 220	4 631	4 763	1 200	22 875	polyséléniures
	—69	2 070	4 465	4 700	1 100	21 994	séléniures normaux

Ces produits ne répondent pas toujours à la formule Me_2Se_4 : ils présentent des écarts à la composition fixe ou idéale. Ces dérivés qui s'éloignent de la composition limite s'écrivent Me_2Se_{4-x}. Cette formule met en évidence une combinaison déficitaire en sélénium, ce qui entraîne une contraction de la maille cristalline effectivement constatée.

Dans les conditions de préparation indiquées plus haut, les oxydes de La, de Ce et de Pr, conduisent aux polyséléniures de formule stœchiométrique; l'oxyde de néodyme réagissant beaucoup plus difficilement fournit, ou le produit stœchiométrique, ou un dérivé moins riche en sélénium. Il semble que le polyséléniure stœchiométrique ne soit stable que si $R_c \geqq 1$ Å (rayon ionique du néodyme); en effet, à partir du samarium, les préparations que nous effectuons ne conduisent pas au polyséléniure théorique. Les résultats analytiques sont les suivants, répartis en deux tableaux :

		La.	Ce.	Pr.	Nd.
Se %	Trouvé.................	53,43	53,00	52,81	52,10
	Théorie...............	53,28	52,99	52,85	52,26
Me %	Trouvé.................	46,39	46,88	46,91	47,66
	Théorie...............	46,72	47,01	47,15	47,74

		Nd.	Sm.	Gd.
Se %	Trouvé....................................	50,80	48,50	47,88
	Théorie pour Me_2Se_4.........................	52,26	51,21	49,84
Me %	Trouvé....................................	48,55	51,44	52,00
	Théorie pour Me_2Se_4.........................	47,74	48,78	50,16
Formule déduite des résultats analytiques..............		$Nd_2Se_{3,83}$	$Sm_2Se_{3,6}$	$Gd_2Se_{3,63}$

Chauffés dans le vide, les polyséléniures se dissocient et s'appauvrissent en sélénium. Ils existent à l'intérieur d'un grand domaine d'homogénéité.

Les spectres de rayons X sont très voisins de ceux des polysulfures. Ils s'interprètent bien si l'on admet une maille quadratique avec un rapport c/a à peine supérieur à 1. Les résultats obtenus mettent en lumière une évolution progressive au sein de la série des lanthanides. Le paramètre c varie linéairement en fonction du rayon ionique de l'élément de la terre rare. On constate également une variation des rapports c/a et des paramètres a au sein des composés d'un même élément suivant la richesse en sélénium. Dans ce cas, il est remarquable que le paramètre c demeure, au contraire, invariable. Le paramètre a diminue avec la teneur en sélé-

nium : autrement dit encore, le rapport c/a augmente avec le déficit en sélénium. Les résultats obtenus sont les suivants :

c (kX)	8,54	8,49	8,44	8,41	8,36	8,34
a pour le composé stœchiométrique	8,47	8,43	8,37	8,33	–	–
$\frac{c}{a}$ pour le composé stœchiométrique	1,007	1,007	1,008	1,007	–	–
a pour le composé non stœchiométrique	8,38	8,35	8,33	8,28-8,24	8,16	8,13
$\frac{c}{a}$ pour le composé non stœchiométrique	1,014	1,016	1,014	1,014-1,018	1,025	1,026

Les formules des composés déficitaires en sélénium sont faciles à déterminer par l'analyse chimique. A la limite de phase apparaît, naturellement, en plus de la phase quadratique, la phase cubique du séléniure normal; ceci enlève toute signification à une éventuelle analyse chimique, mais la variation du paramètre a en fonction de la teneur en sélénium offre un moyen d'évaluer celle-ci.

En effet, si l'on considère les valeurs du paramètre a pour les composés du La, du Ce et du Nd dans lesquels commence à apparaître le séléniure normal, on constate qu'elles sont disposées en ligne droite et qu'elles se raccordent aux valeurs uniques trouvées pour les dérivés purs du Sm et du Gd. Les polyséléniures de Sm et de Gd, chauffés dans le vide, ne changent pas de paramètre, lors même que les composés Me_2Se_3 se forment. On peut donc, tirant partie des analyses réalisées pour les dérivés du Sm et du Gd, extrapoler les formules des combinaisons correspondantes du La, du Ce et du Nd qui sont à la limite de la phase. Cette limite est donc $Me_2Se_{3,6}$. Nous admettrons qu'il en est de même pour le polyséléniure de Pr dont nous n'avons pas de clichés contenant la phase cubique du corps inférieur.

Les densités calculées avec 4 mol par maille à partir des volumes et des poids moléculaires, ces derniers fournis par l'analyse, sont les suivantes

La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
6,42	6,53	6,71	6,88	6,98	7,20
Calculées avec Me_2Se_4.				Calculées avec $Me_2Se_{3,6}$.	

Les densités expérimentales sont voisines de ces valeurs :

La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
6,33	6,45	6,68	6,83	6,94	7,25

Au point de vue chimique, les polyséléniures se signalent par leur stabilité à l'air, mais ils sont légèrement sensibles à l'humidité. Les acides les détruisent.

Chauffés dans le vide, ils se dissocient dès 500° C et conduisent à partir

de 700° C à un séléniure à grand domaine d'homogénéité qui fera l'objet d'une prochaine Communication.

L'hydrogène agit d'une manière sélective à 900° C. L'atome de sélénium part sous forme d'hydrogène sélénié, tandis qu'on aboutit au séléniure normal.

La thermolyse ménagée à l'air libre ne se déroule pas selon le même processus, pour les dérivés des différents éléments, mais doit certainement aboutir au même terme : la terre rare; cela tient à la stabilité thermique différente des composés oxygénés qui prennent naissance. Seul le polyséléniure de cérium conduit à l'oxyde, les autres donnent un mélange de sélénite et de séléniate dans les conditions où nous opérons (température maximum, 900° C).

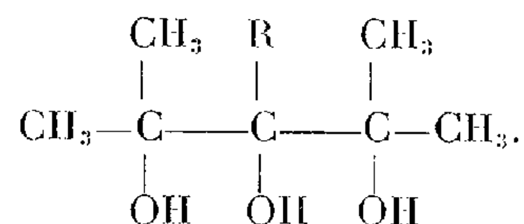
Signalons que nous n'avons obtenu le polyséléniure d'europium ni directement à partir de l'oxyde, ni en tube scellé. Ceci est certainement en relation avec la grande stabilité des composés de l'europium II.

(1) KLEMM et KOCZY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 84, 1937, p. 233.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation générale des glycérols pentasubstitués.* Note de Mme **ERICA HENRY-BASCH** et M. **PIERRE FRÉON**, présentée par M. Marcel Delépine.

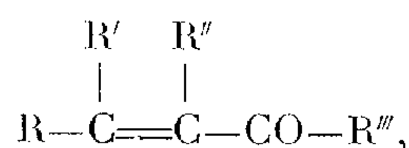
A partir de cétones α-éthyléniques du type R—C(R')=C(R")—CO—R‴, une condensation avec un dérivé organomagnésien conduit à l'alcool tertiaire α-éthylénique correspondant. L'oxydation et l'hydratation de la double liaison permettent ensuite d'obtenir le trialcool tertiaire.

Nous avons récemment indiqué (1) une méthode permettant de préparer facilement les glycérols pentasubstitués du type



Toutefois, la généralisation à d'autres types de glycérols pentasubstitués en serait malaisée, par suite des difficultés d'obtention des matières premières homologues qui seraient nécessaires.

En vue de réaliser une préparation plus générale de ces composés, très peu connus, nous avons pensé partir de cétones α-éthyléniques du type

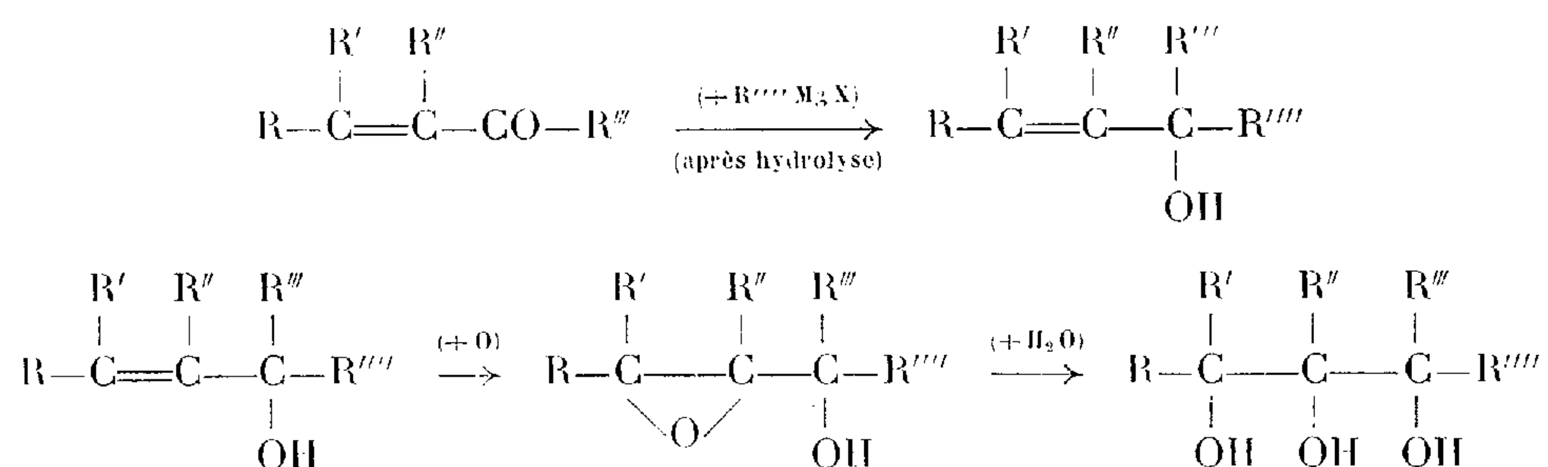


composés relativement assez accessibles.

Le passage aux glycérols pentasubstitués a été envisagé de deux façons :

1° oxydation et hydratation de la double liaison, conduisant à une cétone-glycol, puis condensation avec un dérivé organomagnésien;

2° ou bien, en inversant l'ordre des réactions : condensation de la cétone α-éthylénique avec un dérivé organomagnésien, puis oxydation et hydratation, de l'alcool éthylénique formé, en glycérol :



— La première méthode a été étudiée pour la préparation du pentaméthylglycérol, qu'on peut en effet ainsi obtenir. Cependant, si l'oxydation de la cétone éthylénique en époxyde-cétone est relativement facile, par l'action de l'eau oxygénée, l'hydratation ultérieure en cétone-glycol ne donne que de très mauvais rendements. Enfin, la condensation magnésienne finale consomme, en pure perte, 2 mol de dérivés organomagnésiens, par suite de la présence des deux groupements alcools.

— Par contre, la deuxième méthode nous a permis d'abord de préparer une série d'alcools tertiaires α-éthyléniques, inconnus jusqu'ici, la condensation des dérivés organomagnésiens avec les cétones α-éthyléniques se limitant ici pratiquement à la formation de ces alcools éthyléniques. En effet, avec les cétones α-éthyléniques, entièrement substituées, la formation souvent signalée de cétones saturées est généralement négligeable (2).

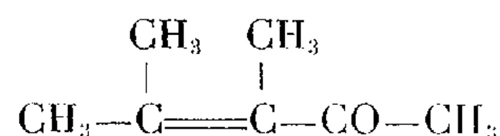
L'oxydation des alcools éthyléniques en époxyde a d'abord été réalisée au moyen de l'eau oxygénée. Cependant, il a été trouvé préférable d'effectuer en un seul temps l'oxydation et l'hydratation par le permanganate à froid, sans isoler l'époxyde, obtenant ainsi directement les glycérols pentasubstitués cherchés, inconnus jusqu'ici, à l'exclusion du premier terme.

Comme ceux que nous avons préparés précédemment, ce sont des composés restant assez facilement en surfusion. Un milieu bien anhydre est obligatoire pour les obtenir cristallisés; souvent même, une distillation est nécessaire pour y parvenir. On peut les recristalliser dans l'éther de pétrole.

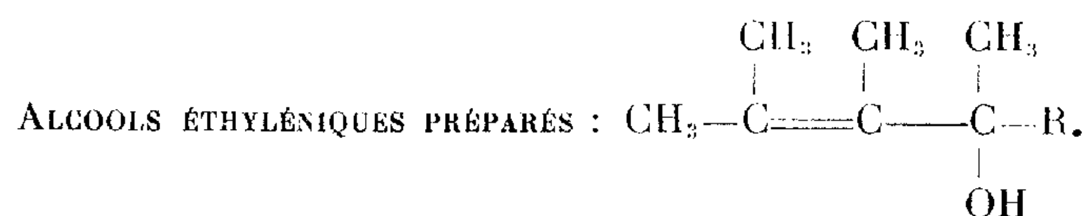
Cette méthode semble devoir présenter une grande généralité. En faisant varier les radicaux R, R′, R″ et R‴ de la cétone éthylénique initiale

et R'''' du dérivé organomagnésien, elle devrait permettre d'atteindre les glycérols pentasubstitués les plus divers.

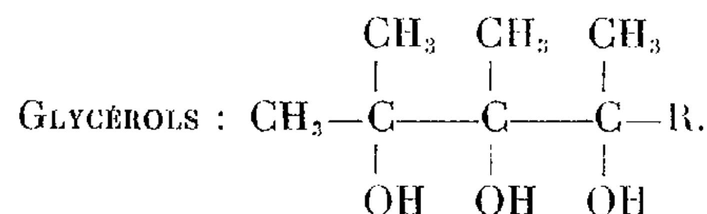
Pratiquement, nous l'avons appliquée au premier terme



qu'on prépare facilement à partir de l'alcool amylique tertiaire ([3]), obtenant ainsi les alcools éthyléniques et les glycérols ci-dessous :



Radical R.	É (°C).	Rdt (%).
CH_3	55-57/16	42
C_2H_5	76-80/18	52
$C_3H_7(n)$	80-86/19	33
$C_4H_9(n)$	90-95/17	35



Radical R.	É (°C).	F (°C).
CH_3	–	116-117
C_2H_5	123-130/7	89
$C_3H_7(n)$	130-140/5	124
$C_4H_9(n)$	145-150/6	–

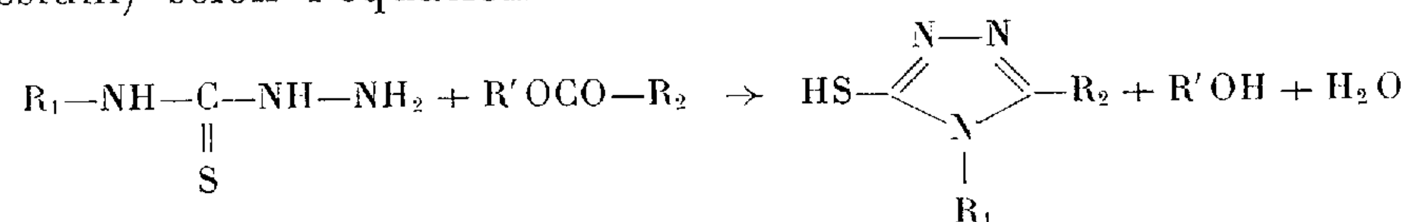
([1]) E. Henry-Basch et P. Fréon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3086.
([2]) J. Collonge, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 11, 1935, p. 754-761.
([3]) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1939, p. 335-342.

(*Laboratoire de Chimie IX, P. C. B., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

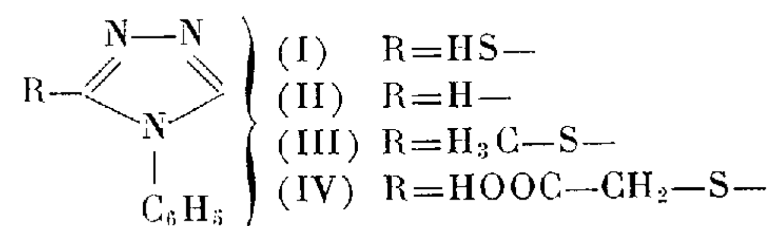
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des mercapto-3 triazole-1.2.4.* Note de MM. **Marcel Pesson**, **Gilbert Polmanss** et Mlle **Simonne Dupin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En milieu alcoolique et en présence d'agents de condensation alcalins, les aryl- et alcoyl-4 thiosemicarbazides réagissent sur les esters d'acides gras ou aromatiques pour conduire aux mercapto-3 triazoles-1.2.4. Dans des conditions analogues, la condensation du carbonate d'éthyle et des thiosemicarbazides fournit les mercapto-3 oxy-5 triazoles-1.2.4.

Les mercapto-3 triazoles-1.2.4 sont habituellement préparés par cyclisation des acyl-1 thiosemicarbazides en milieu alcalin. Au cours de recherches sur les dérivés du triazole-1.2.4, nous avons constaté que les mercapto-3 triazoles-1.2.4 peuvent être aisément obtenus par condensation directe des aryl ou alcoyl-4 thiosemicarbazide avec les esters, en présence d'agents de condensation alcalins (alcoolate de sodium ou de magnésium) selon l'équation



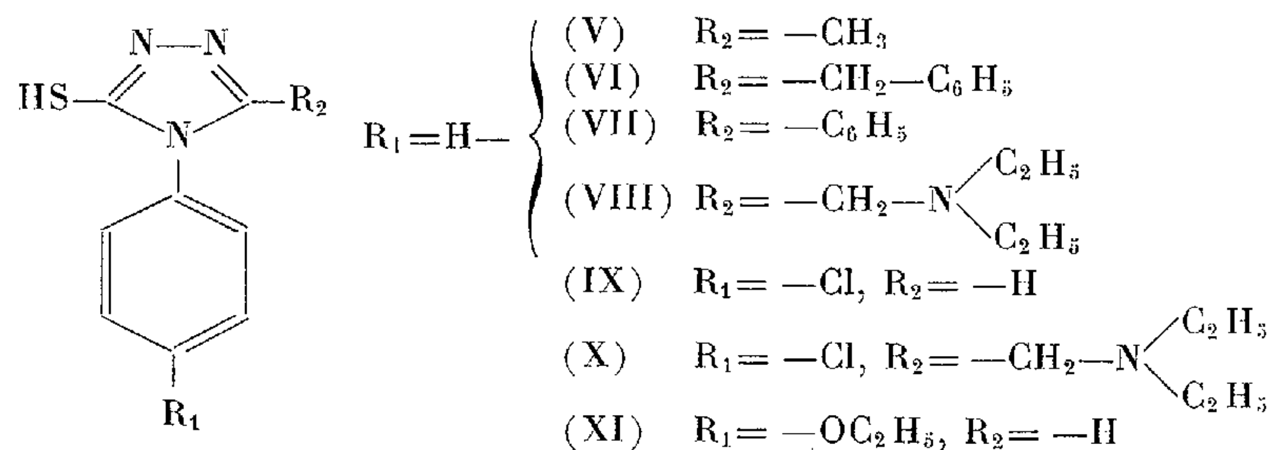
Cette méthode nous a permis de préparer de nouveaux dérivés du mercapto-3 triazole-1.2.4. Nos premiers essais ont porté sur la condensation de la phényl-4 thiosemicarbazide et du formiate d'éthyle : à 1 mol de méthylate de sodium dans le méthanol absolu, on ajoute 1 mol de phényl-4 thiosemicarbazide et 1 mol de formiate d'éthyle. Le mélange est chauffé 8 h à reflux, le solvant chassé sous vide, le résidu est dissous dans l'eau, la solution, acidifiée par l'acide acétique, laisse précipiter le mercapto-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (I) purifié par recristallisation dans l'eau, F 168-170° (Rdt 68 %) (calculé %, C 54,23; H 3,98; 23,72; trouvé %, C 54,47; H 4,13; N 23,67). La structure de ce produit est prouvée par désulfuration (H_2O_2-acide acétique) qui conduit au phényl-4 triazole-1.2.4 (II), F 120° (calculé %, C 66,19; H 4,86; N 28,95; trouvé %, C 66,20; H 4,77; N 28,68), produit déjà connu [1]



La condensation peut être également réalisée, mais avec un rendement plus faible, en présence de méthylate de magnésium. La fonction thiol de (I) est très résistante aux agents d'hydrolyse acide : elle n'est pratiquement pas touchée après plusieurs heures d'ébullition en présence de HCl concentré; elle se laisse facilement alcoyler : en milieu alcalin, le sulfate de méthyle donne le méthylmercapto-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (III), F 76° (calculé %, C 56,54; H 4,75; N 21,98; trouvé %, C 56,91; H 4,88; N 22,01); en milieu aqueux, à l'ébullition, l'acide monochloracétique conduit au carboxyméthylmercapto-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (IV), F 208-209° (calculé %, C 51,04; H 3,85; N 17,86; trouvé %, C 51,13; H 3,83; N 18,17); (III) et (IV) sont également très stables vis-à-vis des agents d'hydrolyse.

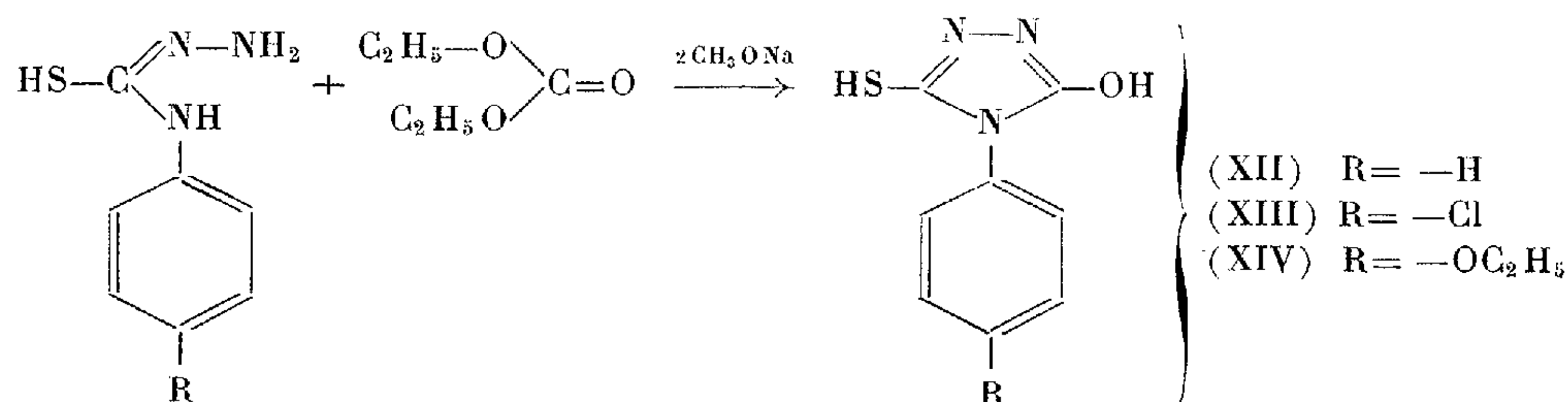
La condensation de la phényl-4 thiosemicarbazide peut être réalisée avec des esters variés : l'acétate d'éthyle conduit au mercapto-3 phényl-4

méthyl-5 triazole-1.2.4 (V), F 214-215° (calculé %, C 56,51; H 4,74; N 21,97; trouvé %, C 56,77; H 5,10; N 22,11), le phénylacétate d'éthyle donne le dérivé 5 benzylé (VI), F 199-200° (calculé %, C 67,40; H 4,9; N 15,72; trouvé %, C 67-36; H 5,02; N 16,12); le benzoate d'éthyle donne le dérivé 5 phénylé (VII), F 279-280° déjà décrit (2); à partir du diéthylaminoacétate d'éthyle on a préparé le mercapto-3 phényl-4 diéthylaminométhyl-5 triazole-1.2.4 (VIII), F 168-169° (calculé %, C 59,52; H 6,92; N 21,36; trouvé %, C 59,95; H 7,12; N 21,52). Cependant, nous n'avons pas pu réaliser la condensation des N dialcoylcarbamates d'alcoyls et de la phényl-4 thiosemicarbazide.



La *p*-chlorophényl-4 thiosemicarbazide donne, dans les conditions décrites : avec le formiate d'éthyle, le mercapto-3 *p*-chlorophényl-4 triazole-1.2.4 (IX), F 214°, avec le diéthylaminoacétate d'éthyle, le mercapto-3 *p*-chlorophényl-4 diéthylaminométhyl-5 triazole-1.2.4 (X), F 148° (calculé %, C 52,60; H 5,77; N 18,87; trouvé %, C 52,61; H 5,25; N 18,98); de même la *p*-éthoxyphényl-4 thiosemicarbazide et le formiate d'éthyle donnent (XI), F 185° (calculé %, C 54,27; H 5,01; N 18,99; trouvé %, C 54,43; H 5,16; N 18,96), la méthyl-4 thiosemicarbazide et le phénylacétate d'éthyle donnent le mercapto-3 méthyl-4 benzyl-5 triazole-1.2.4, F 155° (calculé %, C 58,53; H 5,40; N 20,48; trouvé %, C 58,30; H 5,63; N 20,37).

La réaction a pu être généralisée à la condensation des thiosemicarbazides-4 substituées et du carbonate d'éthyle : il y a intérêt alors à utiliser 2 mol d'alcoolate pour 1 mol de thiosemicarbazide et 1 mol de carbonate d'éthyle; on obtient les mercapto-3 hydroxy-5 triazoles-1.2.4;



A partir des aryl-4 thiosemicarbazides correspondantes, nous avons

obtenu : le mercapto-3 phényl-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4 (XII) déjà décrit ([3]) qui, cristallisé dans l'eau, donne un hydrate, F 130°, produit anhydre, F 192-193° (calculé %, C 49,74; H 3,65; N 21,74; trouvé %, C 49,87; H 4,10; N 21,63); le mercapto-3 *p*-chlorophényl-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4 (XIII), F 214-216° (calculé %, C 42,20; H 2,65; N 18,45; trouvé %, C 42,31; H 3,27; N 18,39); le mercapto-3 *p*-éthoxyphénol-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4 (XIV), F 196-198° (calculé %, C 50,61; H 4,67; N 17,79; trouvé %, C 51,07; H 4,66; N 17,82). De même, la condensation de l'α-pyridyl-4 thiosemicarbazide et du carbonate d'éthyle conduit au mercapto-3 (α-pyridyl)-4 hydroxy-5 triazole-1.2.4, F 215-216° (calculé %, C 43,20; H 3,12; N 28,86; trouvé %, C 43,19; H 3,12; N 23,13).

([1]) G. Pellizari et C. Massa, *Atti Acad. Lincei*, (5), 10, n° 1, 1901, p. 356.
([2]) G. Pulvermacher, *Ber. d. chem. Ges.*, 27, 1894, p. 622.
([3]) F. Arndt, E. Milde et F. Tshenscher, *Ber. d. chem. Ges.*, 55, 1922, p. 350.
([4]) Les points de fusion sont pris au bloc Kofler pour les températures inférieures à 250°; au bloc Maquenne pour les températures supérieures.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique de l'épitaxie de l'or sur halogénures alcalins.* Note (*) de MM. **Pierre Conjeaud** et **Claude Sella**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Les films d'or condensés sous vide à partir de la vapeur se forment à partir de germes tridimensionnels, dont la forme est liée à l'orientation. La nature du support, sa température et la vitesse de vaporisation agissent parallèlement sur l'épitaxie et sur l'aspect de la nucléation. Cette dernière se fait préférentiellement sur les accidents microgéométriques de la surface.

Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous a rapporté un certain nombre d'observations, effectuées par diffraction électronique, concernant l'épitaxie de l'or sur halogénures alcalins, et montré l'importance que présentait, pour l'orientation ultérieure de la couche, la phase initiale de la condensation. La microscopie électronique permet d'apporter sur ce processus, encore mal connu, des précisions complémentaires. La méthode utilisée pour la préparation des films d'or a été décrite antérieurement ([1]) et nous n'y reviendrons pas.

Nous avons fait varier de façon systématique la nature du cristal support (NaCl, KCl, KBr), la vitesse de croissance des films (entre 0,1 et 100 Å/s) et leur épaisseur moyenne (de quelques angströms à 250 Å environ), en nous limitant cette fois à deux températures différentes des cristaux support : 20 et 400° C.

1. Quelles que soient les conditions de formation du dépôt, nous n'avons jamais observé, même dans les couches les plus minces (entre 3 et 5 Å

d'épaisseur moyenne) de dépôts uniformes pouvant appuyer l'hypothèse de la formation initiale sur le support d'une couche monomoléculaire. Au contraire, et en bon accord avec les conclusions de Kehoe [2], ces dépôts sont toujours formés de cristallites séparés, dont l'épaisseur est nettement supérieure à l'épaisseur moyenne de la couche (épaisseur calculée d'après la masse de métal vaporisé).

On en déduit que l'énergie de liaison entre atomes métalliques est supérieure à l'énergie de liaison métal-support et que la mobilité superficielle des atomes d'or présente, même sur support froid, des valeurs non négligeables.

2. Les films obtenus par condensation sur support à température ambiante sont formés de microcristaux sans forme particulière et répartis au hasard. L'extrême petitesse des germes (environ 30 Å de diamètre) dans les couches les plus minces, ainsi que leur densité superficielle (ou nombre de germes par unité de surface) élevée traduisent une mobilité relativement faible. Les dimensions des grains croissent à mesure qu'augmente l'épaisseur moyenne, mais leur densité superficielle correspond toujours à ce qu'on peut attendre de la masse vaporisée; le facteur de condensation est donc toujours très voisin de l'unité. Enfin, à épaisseur égale, les films ne présentent pas de variations notables avec la nature du support et la vitesse de croissance.

3. L'aspect des films est profondément modifié lorsqu'on chauffe le cristal support et qu'apparaissent les orientations épitaxiques.

1° Quand la vitesse de croissance est faible (inférieure à 1 Å/s), les films les plus minces sont formés de cristallites à la fois beaucoup plus gros (50 à 100 Å) et beaucoup plus dispersés que dans les dépôts préparés à froid, traduisant une mobilité superficielle élevée. La densité superficielle, très variable avec la nature du support, demeure néanmoins très inférieure à celle qu'on peut calculer d'après la masse d'or vaporisée (70 % de cette valeur sur NaCl, 50 % sur KCl, 40 % sur KBr). Le facteur de condensation de l'or sur l'halogénure est donc devenu très inférieur à l'unité, et traduit de notables différences, suivant la nature de cet halogénure, dans les forces de liaison entre le métal et le support. Il y a parallélisme étroit entre l'intensité de ces forces et l'orientation dominante des cristallites telle qu'on l'observe par diffraction électronique : plus ces forces sont grandes, plus il est nécessaire, pour obtenir l'orientation « parallèle », soit d'élever la température du support, soit de diminuer la vitesse de croissance du dépôt.

Si la vitesse de croissance augmente, les dimensions des grains diminuent et leur densité croît; le facteur de condensation augmente également. L'accroissement de la vitesse de croissance et l'abaissement de la température du support agissent ainsi dans le même sens sur la nucléation et

sur l'orientation épitaxique. Par ailleurs, l'aspect des films condensés à vitesse élevée sur KBr est identique, toutes choses égales par ailleurs, à celui des films condensés à vitesse lente sur NaCl. Il est remarquable de constater que les différents paramètres qui régissent à la fois la croissance orientée et la nucléation : température du support, nombre d'atomes qui le frappent par unité de surface et de temps, valeur de l'énergie de liaison, sont aussi ceux qui déterminent le nombre d'atomes adsorbés par la surface. Ceci conduit à suggérer que, du moins dans la phase initiale, la nucléation s'effectue à partir d'un gaz à deux dimensions constitué par les atomes d'or adsorbés migrant à la surface du support, l'orientation épitaxiale étant liée au nombre d'atomes d'or adsorbés présents par unité de surface.

L'épaisseur moyenne augmentant, le facteur de condensation croît très rapidement avec la densité superficielle des germes. L'énergie de liaison des atomes métalliques entre eux étant supérieure à leur énergie de liaison avec le support, la probabilité de capture de ces atomes par les germes présents augmente avec leur densité.

2° Les microcristaux présentent des formes beaucoup plus géométriques qu'à froid, formes qu'on peut répartir en deux groupes :

— les formes rectangulaires : les côtés sont parallèles aux deux directions [110] et $[1\bar{1}0]$ du support; elles sont d'autant plus nombreuses que l'orientation « parallèle » est plus intense;

— les formes triangulaires ou hexagonales : les côtés font entre eux des angles de 60 ou 120°, et l'un d'entre eux est souvent parallèle à l'une des directions [110] du sel. Leur fréquence croît avec l'intensité de l'orientation : Au [111] $[1\bar{1}0]$//support (001) $[1\bar{1}0]$. Des formes identiques ont été obtenues par Hocart et Oberlin [3] pour l'orientation suivant [111] de l'or sur clivages de graphite à partir de solutions.

Il est donc possible de relier la forme des cristallites à leur orientation épitaxique, comme cela a toujours été observé, quoique à une échelle toute différente, par microscopie optique, dans les dépôts effectués à partir de solutions.

Quand la grosseur et la densité des germes deviennent trop élevées, les microcristaux commencent à se souder entre eux. Le phénomène s'amorce par des « ponts » extrêmement ténus (15 Å environ) entre les cristaux, toujours parallèles à l'une des directions [110] du support, montrant, une fois encore, l'importance privilégiée de ces directions dans les phénomènes de croissance et d'orientation. Une fois soudés, les cristallites présentent, outre des formes beaucoup moins géométriques, des stries plus sombres parallèles aux directions [110] qu'on peut attribuer, avec Ogawa, Watanabe et Fujita [4] à des mâcles suivant les plans (111) déjà signalées dans l'étude

par diffraction électronique et qui contribuent très vraisemblablement au réarrangement interne des cristaux après soudure. Les dépôts ne deviennent réellement compacts que lorsque l'épaisseur dépasse 250 à 300 Å.

3° Alors que dans les dépôts les plus minces, les cristallites, très dispersés, semblent distribués au hasard, on constate, dès que leur densité superficielle devient suffisante, qu'ils se forment, en réalité, préférentiellement sur les accidents de la surface, extrêmement nombreux à l'échelle atomique, qu'ils mettent en évidence en dessinant des figures d'aspects variés ([5]). Des expériences de microdiffraction, effectuées sur ces figures, montrent que l'orientation « parallèle » y est plus intense qu'ailleurs, ce qui corrobore le fait, souvent observé par diffraction électronique, que les parties du dépôt voisines des arêtes, donc plus perturbées lors du clivage, présentent une orientation « parallèle » plus intense.

(*) Séance du 9 mars 1959.
(1) P. CONJEAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 566.
(2) R. B. KEHOE, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 455.
(3) R. HOCART et A. OBERLIN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1228.
(4) S. OGAWA, D. WATANABE et E. FUJITA, *J. Phys. Soc. Jap.*, 10, 1955, p. 429.
(5) C. SELLA et P. CONJEAUD, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 81, XXXIV, 1958.

(Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de la formation de germes d'oxyde cuivreux sur des monocristaux de cuivre.* Note (*) de Mme **JOSIANE BOUGNOT** et M. **NICOLAS NIFONTOFF**, transmise par M. Louis Royer.

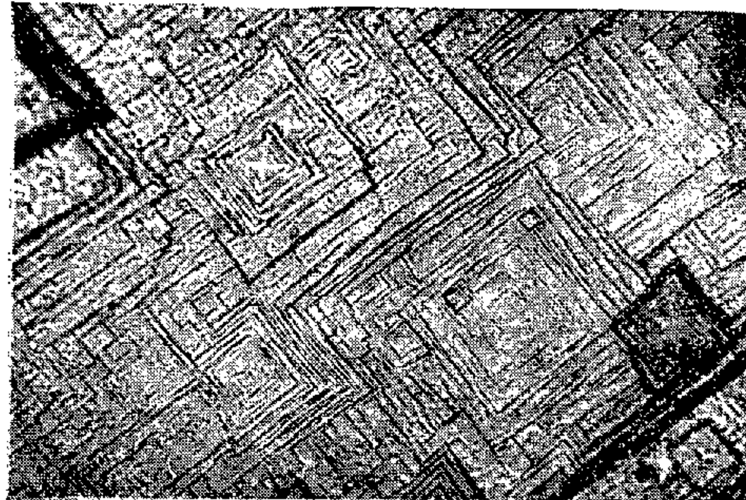
Les auteurs décrivent un certain nombre d'observations sur la formation de germes de Cu_2O obtenus, par oxydation ménagée, sur des faces orientées suivant les plans (100), (110), (111) et (311), de monocristaux de cuivre.

De nombreux auteurs ([1]), ([2]) ont étudié la formation de germes d'oxyde cuivreux par croissance épitaxique sur des monocristaux de cuivre. Ils ont montré que les plans d'accolement du Cu_2O sur les différentes faces d'un monocristal de cuivre sont les suivants :

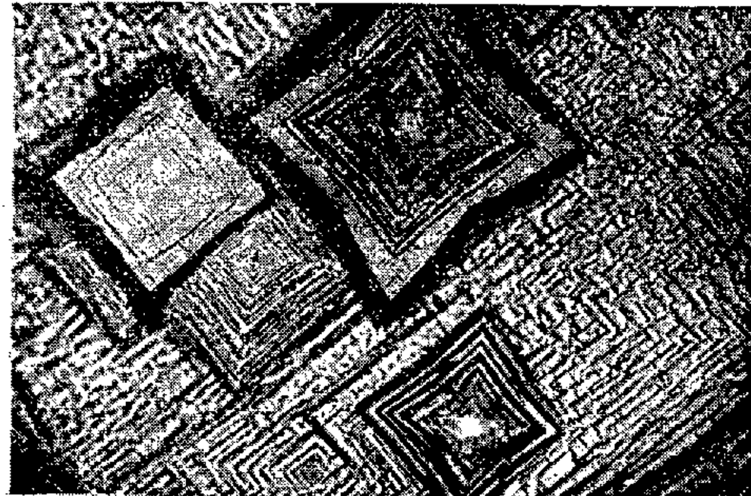
Plan (111) de Cu_2O sur une face (100) de Cu;
Plan (110) de Cu_2O sur une face (110) de Cu;
Plan (111) de Cu_2O sur une face (111) de Cu.

En vue d'étudier plus en détail la croissance de cet oxyde, nous avons repris ces expériences en effectuant des oxydations systématiques de plaquettes monocristallines de cuivre convenablement orientées.

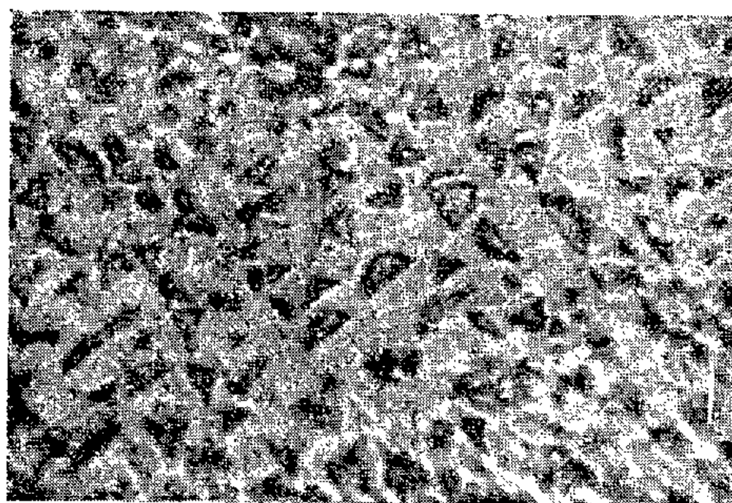
1. MODE OPÉRATOIRE. — Après un polissage mécanique, les échantillons monocristallins de cuivre subissent une attaque chimique au $S_2O_8(H_4N)_2$ à 10 %. Cette attaque a pour but d'abord d'éliminer la couche



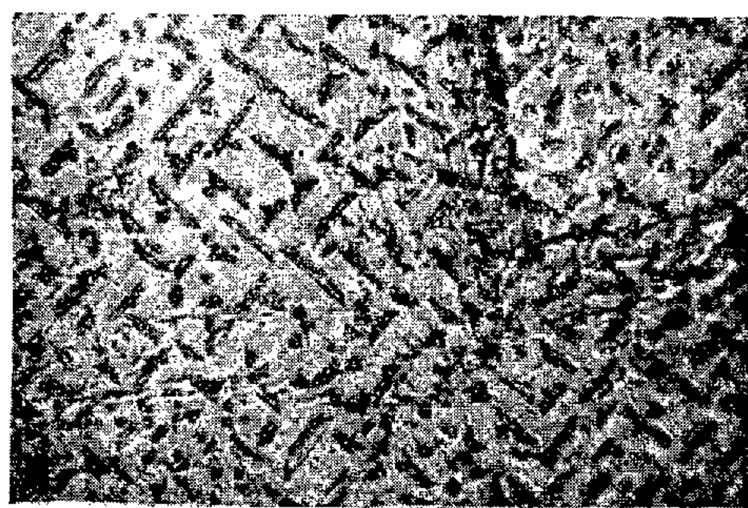
Cliché 1.



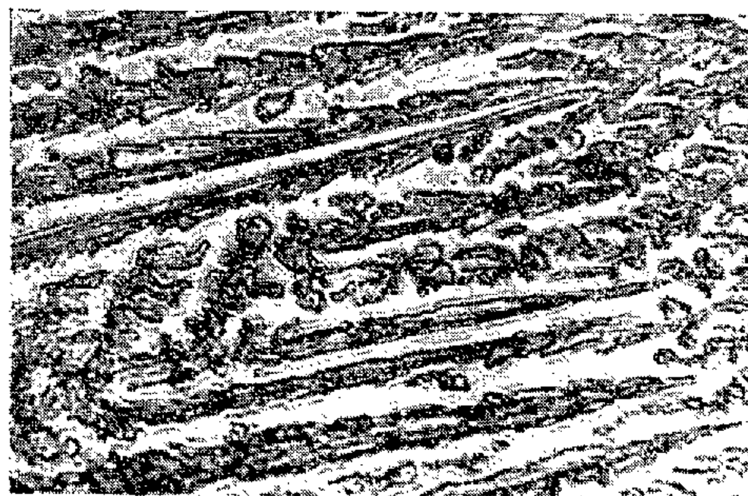
Cliche 2.



Cliché 3.



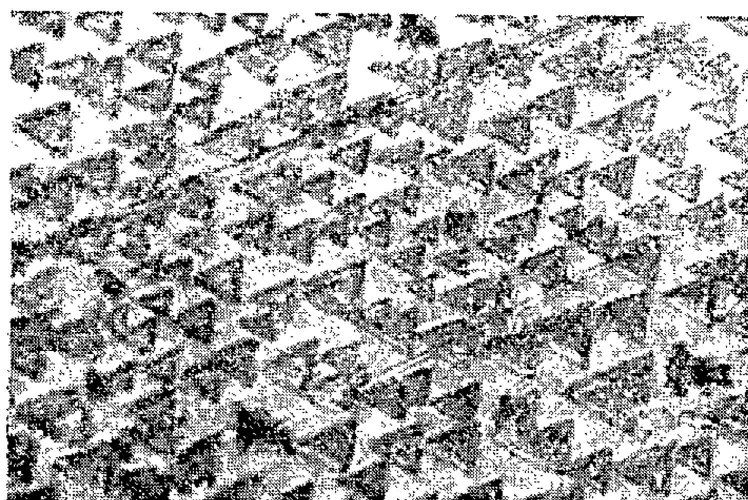
Cliché 4.



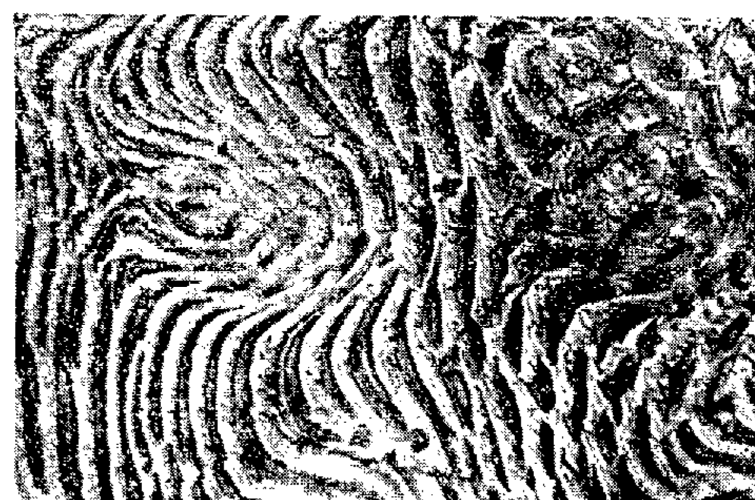
Cliché 5.



Cliché 6.



Cliché 7.



Cliché 8.

de Beilby ([3]) et ensuite de mettre en évidence la nature de la surface cristalline. Pour rendre la surface plus régulière, et pour éliminer les traces possibles d'oxyde qui auraient pu se former, on fait subir à la plaquette un polissage électrolytique à la suite duquel l'échantillon est placé immédiatement sous vide.

L'oxydation proprement dite est précédée d'un chauffage à 500° C, sous un vide de 10^{-5} mm Hg, ce qui provoque un nettoyage de la surface, facteur important pour l'épitaxie. Ensuite, l'air atmosphérique est introduit très lentement dans la cloche à vide, l'oxydation semble débuter à une pression voisine de 10^{-1} mm Hg, l'échantillon étant toujours maintenu à 500° C. Cette pression une fois atteinte, la durée de l'oxydation varie en fonction de l'orientation de la surface et du degré d'oxydation désiré. Lorsque l'oxydation est achevée, on refait le vide et l'on ramène rapidement l'échantillon à la température ambiante. Lors d'une oxydation brève, on observe l'apparition de germes isolés; pour une oxydation plus longue, ces germes ont tendance à s'étaler le long de certaines directions cristallines privilégiées et de se confondre.

2. Résultats observés. — *Surface orientée suivant un plan* (100). — L'attaque chimique donne des figures de corrosion en forme de carrés dont les côtés sont dirigés suivant les arêtes du cube (axes d'ordre 4) (clichés 1 et 2). Un polissage électrolytique modéré permet de régulariser le relief de la surface tout en laissant apparents certains contours des figures de corrosion pour préciser l'orientation des germes d'oxyde.

L'oxydation est relativement rapide (1 mn environ à 10^{-1} mm Hg). Les germes d'oxyde ont la forme de triangles équilatéraux, souvent accolés entre eux (cliché 3) et ayant un côté parallèle à l'une des diagonales de la face du cube, ce qui donne deux orientations cristallines possibles (cliché 4). Ces germes semblent croître en s'allongeant le long de ces diagonales.

L'aspect de ces germes confirme le fait ([1]), ([2]) que la croissance épitaxique du Cu_2O sur les faces du cube se fait par accolement d'un plan (111) de l'oxyde sur un plan (100) du cuivre.

Surface orientée suivant un plan (110). — Les germes isolés ne présentent pas de forme bien caractéristique. A un stade plus avancé, l'oxyde se développe (cliché 5) essentiellement sous forme de cristaux dendritiques, suivant un certain nombre de directions particulières qui semblent se retrouver en observant la surface du cuivre après l'attaque chimique (cliché 6).

Surface orientée suivant un plan (111). — L'oxydation est plus lente que sur les autres faces. Les germes ont la forme caractéristique déjà signalée ([2]) de triangles équilatéraux très réguliers et présentant tous la même orientation (cliché 7). Le plan (111) de l'oxyde est parallèle au plan (111) du cuivre sous-jacent.

Surface orientée suivant un plan (311). — L'oxydation est très rapide et donne naissance à de longues stries d'oxyde sans orientation bien définie (cliché 8).

(*) Séance du 2 mars 1959.

(1) F. Grønlund, *J. Chim. Phys.*, juillet-août 1956, p. 661.

(2) E. Menzel, *Ann. Physik*, Bd 5, 1949, p. 163-180.

(3) Beilby, *Aggregation and Flow of Solids*, London, 1921.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur un procédé de modulation et de démodulation synchrone appliquée aux techniques de rayons X.* Note de M. **Lucien Godefroy**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre qu'il est possible d'étudier par une méthode de démodulation synchrone les caractéristiques des structures cristallines qui sont sensibles à un champ extérieur.

Le but de cette étude est de montrer qu'il est possible d'utiliser une méthode de modulation et démodulation synchrone dans les techniques de radiocristallographie. Cette méthode est applicable chaque fois que la propriété du cristal qu'on cherche à étudier peut être modulée par un champ extérieur (électrique ou magnétique). L'application en est faite au cas du titanate de baryum (TiO_3Ba) dans l'intention de déterminer les déplacements ioniques, qui accompagnent le renversement de la polarisation de ce corps ferroélectrique.

La structure simplifiée du titanate de baryum (entre 0 et 120° C) est du type suivant : les ions Ba occupent les nœuds d'un réseau quadratique simple ($a = 3{,}980$ Å, $c = 4{,}026$ Å), les ions Ti occupent les centres des mailles et les ions O les centres des faces. Mais, en réalité, les positions d'équilibre stable des ions Ti et O ne sont pas celles qui viennent d'être décrites, elles s'en distinguent par un léger déplacement dans la direction de l'axe c dans un sens ou dans l'autre. Il en résulte qu'il existe deux positions d'équilibre stable pour ces ions et qu'elles correspondent à des polarisations globales du cristal égales mais opposées. On peut passer de l'une à l'autre en appliquant un champ électrique suffisamment fort et de sens convenable.

La tache de diffraction des rayons X obtenue pour les indices hkl ($l \neq 0$) a une position et une intensité qui ne dépendent pas de la position d'équilibre occupée par les ions pour une valeur donnée de l'intensité du champ électrique. En effet, si $\overline{OA}$ est la représentation (*fig.* 1) géométrique de l'amplitude des rayons X diffractés par les ions Ba, AB_1 celle des rayons diffractés par les ions Ti et O dans une position, AB_2 symétrique de AB_1

par rapport à $\overline{OA}$ représente l'amplitude des rayons diffractés par les ions Ti et O dans l'autre position. Les résultantes OB_1 et OB_2 ont la même amplitude dans les deux cas.

Si, au contraire, une fraction seulement des ions Ti et O est dans la position 1 et l'autre partie dans la position 2 (*fig.* 2), et si l'on peut considérer l'ensemble de l'échantillon comme un cristal parfait, les amplitudes résultantes OB_1 et OB_2 sont différentes.

On procède alors de la façon suivante : une moitié d'un cristal de TiO_3Ba est maintenue dans un état de polarisation déterminée par un champ électrique suffisant. L'autre moitié est polarisée alternativement dans un sens ou dans l'autre par un champ qui change de sens f fois par seconde.

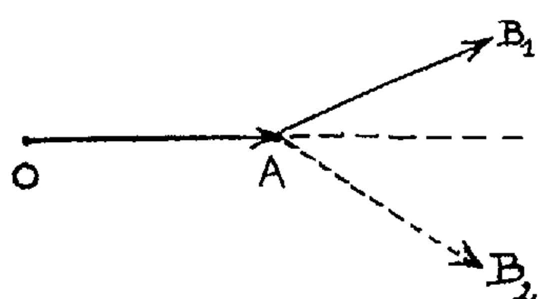


Fig. 1.

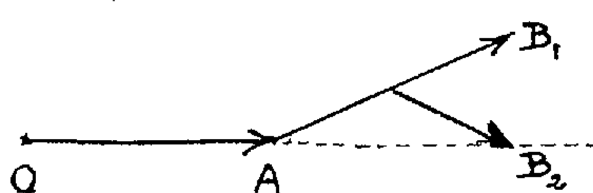


Fig. 2.

L'intensité du faisceau diffracté est modulée à la fréquence f : les impulsions qui proviennent du détecteur (compteur de Geiger-Müller, ou à scintillations) sont dirigées sur une première échelle numérique quand le champ est dans un sens, sur une autre échelle numérique quand le champ est dans l'autre sens. La synchronisation est obtenue en commandant le champ modulateur et l'accès des échelles par un même signal en forme de créneaux : Le rapport entre la différence et la somme des lectures N_1 et N_2 donne le taux de modulation.

Les résultats obtenus sur la tache (0, 0,10) avec K_β Ag sont les suivantes :

1° Avec modulation :

$$N_1 = 41\,801, \qquad N_2 = 40\,856, \qquad \Delta N = 945;$$

2° Sans modulation :

$$N_1 = 94\,404, \qquad N_2 = 94\,078, \qquad \Delta N = 326;$$

3° Avec modulation :

$$N_1 = 50\,350, \qquad N_2 = 49\,011, \qquad \Delta N = 1\,339.$$

On constate qu'en l'absence de modulation l'écart ΔN est de l'ordre de grandeur de l'écart quadratique moyen. Avec la modulation, l'écart ΔN est nettement supérieur à l'écart quadratique moyen : on en déduit le taux de modulation

$$x = 1,2\,\% \pm 0,2\,\%,$$

la précision n'est limitée que par la durée de l'expérience et par les dissymétries résiduelles des échelles numériques.

Bien que cette seule expérience ne permette pas de calculer les déplacements des ions Ti et O, elle présente l'avantage de montrer que le procédé de modulation et de démodulation synchrone appliqué aux techniques classiques de radiocristallographie permettra de mesurer des taux de modulation même faibles et de remonter ainsi à la détermination de petites anomalies de structure.

(Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure.)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Les fausses terrasses du Rio Tocantins à Pôrto Nacional (Brésil central).* Note de M. **Jean Pimienta**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A Pôrto Nacional, les berges alluvionnaires du Rio Tocantins présentent trois gradins, correspondant à trois bancs de grès interstratifiés dans les alluvions friables. Ceux-ci ont été dégagés par une simple érosion différentielle au cours d'un creusement apparemment régulier de la courbe de lit, de telle sorte que ce ne sont pas des terrasses.

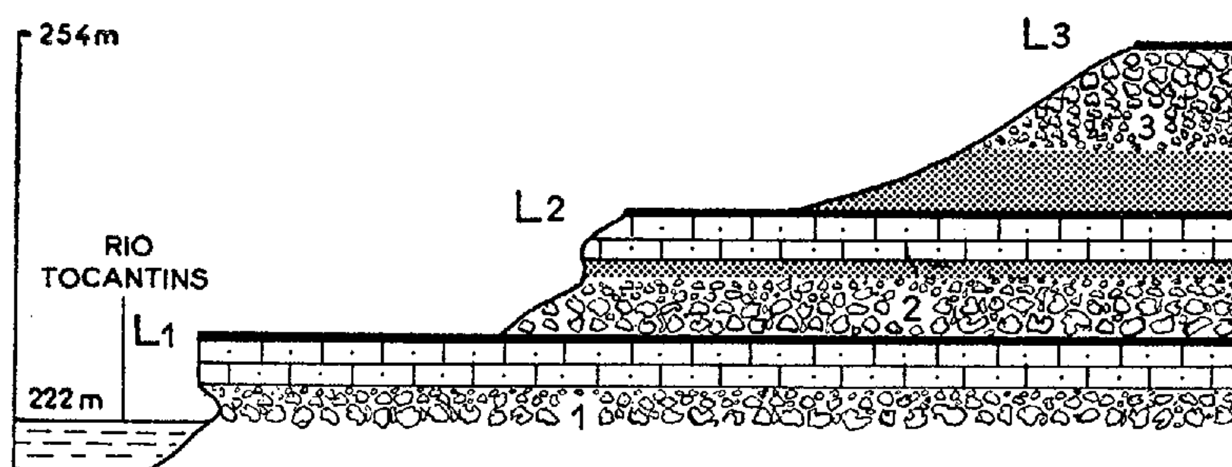
Les terrasses fluviatiles résultent nécessairement d'étapes survenues en cours d'évolution de la courbe de lit. Elles témoignent donc de discontinuités dans son creusement, quelles qu'aient pu être les causes de ces discontinuités.

La localité de Pôrto Nacional est située au cœur d'un assez vaste plateau alluvial encadré de Dévonien, traversé d'un bord à l'autre par le Rio Tocantins. Il semble, au premier abord, qu'on puisse distinguer là trois terrasses de cailloutis un peu durcis étagées sur ses berges et sur celles de ses affluents. La basse terrasse surplomberait de 6 m le niveau des basses eaux, formant au long des rives un trottoir horizontal d'une dizaine de mètres de largeur. Toujours horizontale, mais généralement plus large, la moyenne terrasse se trouverait 10 m plus haut. Quant à la haute terrasse, son altitude se confondrait avec celle des parties hautes du plateau, mais comme celui-ci est disséqué par les affluents en pattes d'oie du Rio Tocantins, la troisième terrasse, fortement en retrait, est souvent détruite par érosion régressive et elle ne modèlerait en tables que les sommets des croupes les plus larges, qui sont en même temps les plus élevées.

Cependant, si l'on observe de façon plus détaillée la superposition des sables et des cailloutis constituant ces terrasses, ce qui est possible près de Pôrto Nacional, car les talus existant sur les rives concaves des méandres offrent des coupes toujours rafraîchies par l'érosion, alors on constate que

le plateau alluvial a été formé de trois épisodes sédimentaires, terminés chacun par des niveaux assez bien latéritisés, sans l'être extrêmement : L 1, L 2, L 3.

De l'épisode inférieur (1), le plus ancien, on ne voit que la partie plus haute que le niveau actuel des basses eaux. Les premières couches apparaissant au-dessus des eaux contiennent de gros galets irrégulièrement emballés dans des stratifications entrecroisées, comme auraient pu en laisser des torrents chargés de boue. Au-dessus, la sédimentation devient progressivement plus fine, sableuse, et les sables sont consolidés au sommet, formant un grès de 2 m d'épaisseur environ, dont le ciment est fait de latérite.



Coupe de la berge alluvionnaire du Rio Tocantins à Pôrto Nacional.

L'épisode suivant (2) commence par des cailloutis moins gros, sans stratification entrecroisée visible, et il s'achève également par des sables couronnés de niveaux un peu latéritisés. Au contraire, la sédimentation d'abord sableuse du dernier épisode (3) devient de plus en plus grossière, et ce sont des galets que le ciment terminal de latérite rend plus ou moins jointifs.

Le plateau actuel résulte donc du dépôt d'une sédimentation alluvionnaire cyclique, venue remplir la vaste dépression limitée par le Dévonien, dont les reliefs ont suffi à retenir en cet endroit le matériel roulé par les eaux à travers le glacis du Rio Tocantins. Il est à peine besoin de préciser qu'elle est disposée en superposition stratigraphique normale, les parties les plus anciennes étant en bas, au contraire des terrasses. D'après leur faciès torrentiel assez accusé, les arrivées cycliques semblent bien résulter d'oscillations climatiques ayant permis momentanément des dégradations dans les forêts protégeant normalement les versants du plateau tropical du Brésil central. Les deux premières paraissent avoir commencé brusquement, surtout celle du début qui a permis en cet endroit des ruissellements particulièrement violents, tandis que la troisième a dû s'établir d'une manière plus progressive. Quant aux trois enrichissements en latérite, il est probable qu'ils ont dû dégrader, puis consolider avant le rétablis-

sement de la forêt, un sol que les pluies n'entraînaient plus. Cette sédimentation permet donc de penser que par trois fois depuis le commencement de son dépôt, la forêt a perdu dans ce bassin son rôle protecteur des sols, peut-être par suite de sécheresses, puis qu'il est survenu des pluies violentes et irrégulières, qui peuvent d'ailleurs avoir peu duré, suivies de trois périodes assez longues d'altération latéritique.

Ce sont justement les bancs de grès latéritisé L 1, L 2, L 3, plus résistants à l'érosion que les autres matériaux des berges, qui forment les planchers des trois étages si distinguables. Seulement, il n'y a aucune raison pour que les étapes du creusement de son lit par le Rio Tocantins aient coïncidé avec les étapes du remblaiement de la cuvette de Pôrto Nacional. Et effectivement, le Rio Tocantins, long d'environ 2 500 km, ne montre l'apparence de creusement de son lit en trois étapes que dans ce bassin formé de trois cycles sédimentaires (tout au moins dans les parties du cours que j'ai reconnues). En réalité, les trois soi-disant terrasses ne résultent pas d'étapes dans le creusement, et elles ne se sont formées que grâce à la présence de trois niveaux de grès durcis par la latérite parmi les stratifications alluvionnaires horizontales peu résistantes. Dégagées mécaniquement par une simple érosion différentielle au cours du creusement de la vallée, ce ne sont que des terrasses apparentes, de fausses terrasses en somme, dont il faudrait se garder de tirer la moindre donnée concernant les stades de l'évolution fluviatile postérieurement au dépôt.

On peut ajouter d'ailleurs que le bassin versant du Rio Tocantins connaît, chaque année, une saison sèche suivie d'une saison des pluies. Et, à la fin de la saison des pluies, le niveau des eaux monte d'environ 10 m à Porto Nacional. Très caractéristiques de ce type de climat tropical continental, ces alternances saisonnières ont forcément été assez constantes et il aurait été difficile qu'un fleuve aux eaux tellement irrégulières ait pu modeler des terrasses d'altitude si définie. Pour ma part, je n'ai pu en observer.

Bien que le Rio Tocantins soit un fleuve lointain et mal connu, j'ai pensé qu'il était intéressant de signaler cet exemple particulièrement net, car il n'est sans doute pas unique, et l'on peut se demander si certaines des formes qu'on serait tenté ailleurs de prendre pour des terrasses ne seraient pas parfois dues seulement à un alluvionnement hétérogène antérieur, d'autant plus que les terrasses sont souvent constituées de cailloutis durs, qui risquent précisément d'avoir été dégagés mécaniquement de leur enveloppe friable au cours d'un creusement continu.

MÉTALLOGÉNIE — *Un contrôle géologique très général des grands gisements stratiformes de plomb, zinc et cuivre : la structure « paléinsulaire ».* Note (*) de M. **Hubert Pélissonnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les reconstitutions paléogéographiques précises qui ont été faites sur l'environnement des grands gisements stratiformes dits « téléthermaux » de plomb, zinc et cuivre mettent très souvent en évidence une liaison entre la minéralisation et une structure géologique d'histoire complexe.

Description de la structure. — Cette structure se présente comme un bloc sans allongement préférentiel trop net, de dimensions relativement modestes (quelques kilomètres ou moins). Il s'agit d'un bombement très ancien du socle, probablement déterminé et délimité par des failles dès avant le dépôt de la couverture, de telle sorte qu'à un moment au moins de la transgression de la couverture sur le socle une *île* apparaisse dans le paysage paléogéographique. Les mouvements positifs de l'écorce continuent ensuite sur toute la surface de la structure, grâce au rejeu des failles bordières, failles « vivantes » au sens de Raguin ([1]). Il en résulte sur toute la surface de la structure une sédimentation ralentie par rapport aux zones voisines. A chaque époque la couverture déjà déposée s'adapte à ces mouvements, soit en se ployant en forme de dôme, mais surtout grâce au prolongement des failles du socle dans la couverture.

Terminologie. — Dans le vocabulaire employé jusqu'à présent par les auteurs pour rendre compte d'une telle structure : dôme, horst, môle, haut-fond, seuil, etc., aucun terme ne fait ressortir tous les aspects de l'entité géologique mise en cause. Certains même, employés depuis longtemps par les géologues pour d'autres structures très précises, risquent de prêter à confusion. Aussi proposons-nous le terme de *paléinsule*, qui rappelle l'état d'île qu'a présenté la zone à un certain moment de son histoire. On rejoint là la locution anglo-saxonne de « buried hill ». Les observations suivantes justifient ce vocable.

Liaison entre la structure paléinsulaire et les minéralisations stratiformes importantes de plomb, zinc, cuivre. — On connaît de nombreux exemples de concentrations stratiformes de plomb, zinc et cuivre en relation directe avec de telles structures paléinsulaires : Citons aux États-Unis les gisements du Missouri Sud Oriental; en France, les gisements des Malines (Gard), de Pallières (Gard), de Saint-Sébastien d'Aigrefeuille (Gard), et plus généralement la plupart des concentrations de la bordure Sous-Cévenole, les indices de Melle (Deux-Sèvres); en Allemagne, le gisement de Meggen (Westphalie); au Maroc, le district de Touissit-Bou Becker, les indices de l'Anti-Atlas; en Rhodésie du Nord, les districts de N'kana et Mufulira, etc.

Souvent la minéralisation est centrée sur la structure paléinsulaire (Meggen) ou disposée en couronne sur le pourtour (Missouri, Malines, N'kana, Mufulira). Il semble qu'on soit en présence d'une loi très générale, *susceptible de guider utilement les recherches minières.*

Interprétation génétique. — Il s'agit d'expliquer par quel mécanisme la structure paléinsulaire permet la *concentration* des éléments métalliques. Notre schéma s'inspire des conceptions hydrothermalistes classiques, auxquelles nous appliquons les données de l'hydrogéologie. Pour nous, le phénomène essentiel est la détermination d'un *trou dans la couverture argileuse imperméable* à l'emplacement de la paléinsule : tout socle soumis à

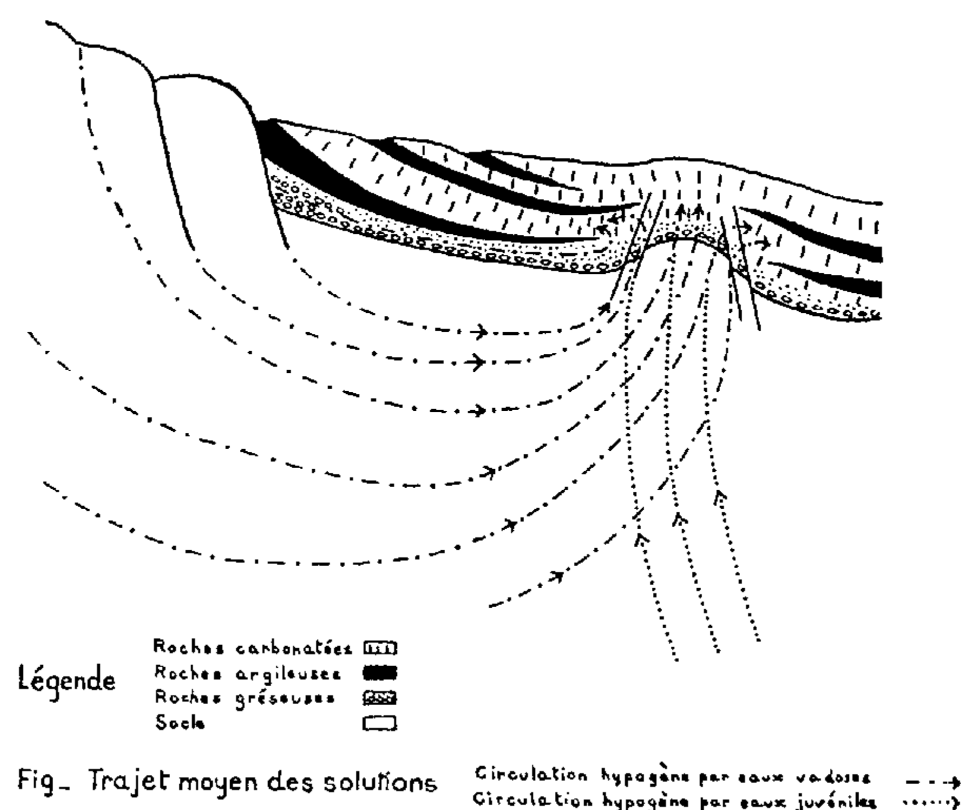


Fig. – Trajet moyen des solutions

une transgression est normalement recouvert par une nappe détritique grossière surmontée d'une nappe argileuse imperméable, le seul processus capable d'éviter la sédimentation argileuse terrigène fine étant la disparition complète par immersion du socle générateur des sédiments terrigènes fins; ceci se produit justement lorsque l'île s'enfonce dans la mer.

L'eau souterraine, mise en charge grâce au massif montagneux voisin, remonte vers la surface par le trou, point de passage obligatoire (*fig.*). Il y a donc concentration de l'eau porteuse des ions métalliques. La circulation est favorisée par la présence de failles bordières vivantes; par la structure en dôme qui rassemble les circulations ascendantes.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer la localisation du dépôt métallifère sur la structure paléinsulaire ou dans son voisinage immédiat : détente ([2]) due à la remontée de solutions saturées après imprégnation dans le socle; présence d'horizons-magasins favorables à l'emplacement même de la structure paléinsulaire (calcaires construits, dolomies) ([3]).

En bref, la structure paléinsulaire concentre les solutions minéralisantes

grâce à sa forme en *dôme crevé*; on rejoint par là les idées de Bolze ([4]) qui a montré la liaison en Tunisie entre minéralisation plombo-zincifère et diapir, autre type de dôme crevé.

Dans le débat actuel de la métallogénie « syngénèse-épigénèse », relatif aux conditions mêmes du dépôt métallifère, notre interprétation, sans prendre parti, peut fournir une argumentation aux épigénétistes pour répondre aux critiques serrées des syngénétistes, comme celles de Bernard (*r*), concernant la localisation des minéralisations sur des aires paléogéographiques particulières.

Par contre, nous avons choisi entre les deux origines possibles pour la minéralisation : origine supergène par lessivage continental ou origine hypogène par lessivage souterrain. Notre schéma s'efforce de démontrer que le lien paléinsule-minéralisation peut s'expliquer par une origine hypogène dans le cadre de la métallogénie régénérée, tracé par Schneiderhöhn (hypogène par circulation d'eaux vadoses), sans toutefois que la régénération nous paraisse absolument obligatoire ([6]). Dans le cas d'un lessivage continental, une circulation de surface devrait donner des dépôts distribués dans les cuvettes ou autour des cuvettes, répartis aussi bien sur le littoral principal qu'autour des îles ou hauts-fonds; le mécanisme concentrateur sur les paléinsules n'apparaît pas aussi nettement qu'avec l'hypothèse hypogène.

Conclusion. — D'un point de vue d'abord strictement métallogénique, il nous semble intéressant de retenir le soutien que peut apporter aux théories hydrothermales classiques la considération de la *paléohydrologie*, possible dans la mesure où les schémas paléogéographiques ont pu être suffisamment précisés : ainsi a-t-on pu concevoir un processus concentrateur qui explique la liaison paléinsule-minéralisation. Le mécanisme retenu, non sans analogie avec celui qui préside aux concentrations d'hydrocarbures, s'appuie sur la propriété des nappes artésiennes ascendantes de se rassembler vers les points hauts, dans les dômes; l'absence de couverture imperméable sur le bombement en dôme que constitue la structure paléinsulaire permet une circulation canalisée des eaux, circulation qui assure la concentration des ions métalliques.

Quoi qu'il en soit, la liaison entre les grosses concentrations de plomb, zinc, cuivre, et les structures paléinsulaires justifie l'emploi des méthodes géologiques dans la recherche des minerais métalliques, à l'instar de ce qui se pratique dans le compartiment pétrolier.

(*) Séance du 9 mars 1959.
(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 19, 1949, p. 415-426.
(2) P. Laffitte, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2148.
(3) J. Bertraneu, *Rev. Ind. Min.*, n° spécial 1R, 1956, p. 59-63.

(1) *XIX*e *Congr. Géol. Int.*, Alger, 1952, Sect. XII, fasc. 12, p. 91-104.

(5) *Thèse*, Nancy, 1958.

(6) Nous n'écartons pas *a priori* les circulations d'eaux juvéniles.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, École des Mines, Paris.*)

PÉDOLOGIE. — *Nouvelle formule oroclimatique pour apprécier la dégradation spécifique des terres.* Note de MM. **Frédéric Fournier** et **Stéphane Henin**, présentée par M. Raoul Combes.

On obtient de bonnes corrélations entre un facteur climatique $C = p^2/P$ et la dégradation spécifique des bassins fluviaux. En tenant compte des caractères orographiques de ceux-ci, exprimés par un coefficient, on peut établir une formule de régression tenant compte de ces deux facteurs et permettant de calculer la dégradation spécifique en tous les points du globe.

L'érosion du sol par l'eau intéresse plus ou moins toutes les régions du monde. Il est essentiel de disposer d'une méthode de comparaison générale pour prévoir l'importance relative de ce phénomène afin d'estimer l'urgence de la mise en œuvre des moyens de lutte et l'intérêt économique de celle-ci.

La mesure de l'érosion en parcelles expérimentales, qui constitue certainement la méthode la plus sûre, se présente tout d'abord comme extrêmement coûteuse. Ensuite, et surtout, les séries d'expériences mises en place dépendent de conditions locales qui ont souvent tendance à fausser l'action des facteurs dominant dans la région considérée.

Il faudrait donc multiplier ces installations dans des conditions variées de sols et de climats et y effectuer des mesures pendant plusieurs années pour en dégager les valeurs moyennes qui sont nécessaires pour répondre à la question.

Il importe en effet, pour atteindre notre but, d'avoir une idée de la situation moyenne. Nous nous sommes alors adressés aux transports solides effectués en suspension par les cours d'eau, exprimés en tonnes de terre entraînées annuellement par kilomètre carré de bassin. C'est la dégradation spécifique des bassins fluviaux.

On connaît actuellement environ 200 valeurs de dégradation spécifique à peu près sûres, réparties sur la surface du globe. Ces données sont insuffisantes pour apprécier la situation générale, mais elles rendent possible une tentative d'interpolation permettant d'étendre rationnellement ces données expérimentales à l'ensemble du globe.

Nous répondrons immédiatement à une objection. La dégradation spécifique des bassins fluviaux ne représente qu'une partie des éléments

terreux entraînés par l'eau puisqu'elle ne tient pas compte du charriage et que, d'autre part, tous les éléments terreux arrachés n'atteignent pas le lit des fleuves, une partie se déposant en cours de route au bas des pentes. Nous avons jugé qu'on peut admettre une certaine proportionnalité entre la dégradation spécifique des bassins fluviaux et le poids total de terre arraché par l'érosion. Il est toujours possible, d'ailleurs, après avoir établi l'interpolation, de vérifier la valeur de cette hypothèse en comparant une carte de l'érosion établie à l'aide de ces données et des cartes établies d'après l'observation directe. La valeur de l'hypothèse sera prouvée par la coïncidence de ces deux documents.

C'est parmi les données climatiques que nous avons trouvé les éléments permettant l'interpolation des valeurs mesurant l'érosion. Après toute une série d'essais, nous avons constaté l'existence de corrélations linéaires entre le coefficient $C = p^2/P$ et la dégradation spécifique de grands bassins fluviaux (superficie supérieure à 2 000 km^2). Dans cette formule, p représente la hauteur d'eau reçue par un bassin fluvial pendant le mois le plus pluvieux de l'année, P la hauteur des précipitations annuelles reçues par le bassin fluvial.

Si les précipitations sont également réparties sur les 12 mois de l'année, on constate que le coefficient C est égal à P/144. Si, au contraire, toutes les précipitations de l'année tombent en un seul mois, $C = P$. En considérant la répartition des pluies dans l'année on peut donc affecter le facteur P d'un coefficient variant de 1 à 1/144, ce coefficient exprimant un indice d'intensité des précipitations.

Les corrélations obtenues entre $C\ (= p^2/P)$ et D. S. (= dégradation spécifique) se traduisent par quatre droites dont les équations sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{D. S.} &= 6{,}14\,C - 49{,}78, \\ \text{D. S.} &= 27{,}12\,C - 475{,}4, \\ \text{D. S.} &= 52{,}49\,C - 513{,}21, \\ \text{D. S.} &= 91{,}78\,C - 737{,}62. \end{aligned}$$

Elles sont toutes très hautement significatives.

Si l'on étudie la distribution des points expérimentaux autour de ces droites, on constate qu'elle est liée non seulement au climat, mais aussi au relief des bassins fluviaux. Nous nous sommes alors attachés à trouver un moyen d'évaluer le modelé du relief des bassins fluviaux. Le coefficient orographique H^2/S, obtenu en combinant la hauteur moyenne du relief H, exprimée en mètres [1] et son coefficient de massivité H/S, S étant la surface du bassin en kilomètres carrés, s'est montré à l'expérience capable de fournir une mesure fidèle de ce facteur. Les valeurs de ce coefficient permettent

en effet de définir les types de bassins qui s'alignent autour de chaque droite de corrélation.

Nous avons alors tenté d'établir une corrélation générale entre toutes ces valeurs (DS, p^2/P, H^2/S). Toutefois, comme certaines des droites de corrélation reliant C à D. S. se situent à la suite l'une de l'autre, nous avons cherché à les remplacer par une seule courbe en utilisant le logarithme des valeurs, ce qui revenait à chercher une courbe d'accord d'allure parabolique. C'est pour cette raison que tout le calcul de la corrélation finale a été établi à l'aide de logarithmes. Celle-ci est un peu moins bonne que dans les cas précédents mais elle reste encore très hautement significative. L'équation générale de régression est la suivante :

$$\log \text{D. S.} = 2{,}65 \log \frac{p^2}{P} + 0{,}46 \log \frac{H^2}{S} - 1{,}56.$$

Cette formule a été appliquée aux données de 104 bassins fluviaux de superficie supérieure à 2 000 km^2 (²). Cette dimension limite les possibilités de vérification. Nous disposons cependant d'une méthode permettant, à partir des mesures caractérisant la pluie et le relief, d'évaluer, en une région quelconque du globe, la dégradation spécifique des bassins fluviaux.

Nous verrons dans une prochaine publication l'accord existant entre les résultats ainsi calculés et les observations directes, qui montre qu'à l'échelle régionale la formule établie rend compte de la tendance à l'érosion. Ayant ainsi établi la validité de notre méthode de calcul, nous évaluerons les pertes subies annuellement par l'ensemble des terres émergées.

On peut être surpris de ne pas voir figurer ici le facteur végétation. Il ne faut pas oublier que le résultat a été obtenu à l'aide de corrélations. Il est assez vraisemblable que le coefficient climatique p^2/P intègre à la fois l'effet érosif des précipitations et l'influence de celles-ci sur le couvert végétal, qui commande également la sensibilité du milieu à l'érosion. Bien que ce point soit à vérifier, la qualité de l'accord obtenu conduit à penser que nous avons intégré dans notre calcul les principaux facteurs déterminant l'érosion.

(¹) La hauteur moyenne d'un relief est la différence entre son altitude moyenne, calculée à l'aide de la courbe hypsographique, et son altitude minimum.

(²) En utilisant des bassins plus petits, on tend à amplifier l'influence des facteurs locaux.

(Service de Pédologie de l'Office de la recherche scientifique et technique outre-mer.)

CYTOLOGIE. — *Action des auxines sur la structure du noyau quiescent.* Note (*) de M. **Maurice Hocquette**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons attribué, en 1931, à la présence d'auxines, des modifications nucléaires, notamment une augmentation de volume, observées dans l'axe hypocotylé de *Phaseolus* au voisinage des radicelles en formation. Plus récemment, Skoog (1) a signalé un changement rapide dans les noyaux du sommet des bourgeons latéraux quand l'inhibition est suspendue : « ...ils se contractent et deviennent plus foncés » et il reconnaît « qu'il est tentant d'associer ce changement au déclenchement d'une nouvelle activité enzymatique produite par l'auxine ou par un précurseur ».

Dans les conditions physiologiques qui ont déjà été exposées — jeûne suivi d'une régénération en présence de glucides et d'autres substances — nous avons, précédemment encore (1955), examiné l'action de l'acide β-indolacétique sur des axes hypocotylés de courge et de radis. Nous avons constaté une stricte localisation, qui s'oppose à une dispersion dans les noyaux quiescents non soumis à l'hétéroauxine, de la substance chromophile en des masses eu-chromocentriques en nombre qui ne dépasse jamais $2n$. Elles s'allongent et certaines prennent l'allure des courts et épais filaments qui naissent au commencement de la prophase par chromatisation progressive de part et d'autre de la région médiane d'un chromosome. Dans les noyaux d'*Allium Cepa* (1956) l'hétéroauxine et d'autres auxines font s'accentuer des travées du réseau, en leur donnant l'aspect de bandelettes, et accroître la masse des chromocentres. Par conséquent, les auxines confèrent aux noyaux quiescents l'apparence interphasique et même celle qui annoncerait une prophase. Toutefois, par diverses expériences, nous avons montré que ces figures ne sont pas prémonitoires d'une caryocinèse, mais l'indice à la fois d'une importante activité trophique des cellules et de l'intervention des auxines. Celles-ci apparaissent ainsi comme des agents de concentration des acides désoxyribonucléiques — elles sont dans les régions supra-méristématiques des « retardateurs » de catachromase — dans l'enchylème nucléaire et comme des déterminants, suivant leur quantité, du degré de rassemblement ou de dispersion de ces acides. Un noyau quiescent possède un rôle trophique au plus haut point qu'il acquiert progressivement au fur et à mesure que la cellule s'éloigne du méristème et se différencie. En même temps, le noyau perd la possibilité de se diviser parce que, semble-t-il, il échappe, partiellement, entre autres actions à celle des auxines. Dégagé presque complètement de leur influence, un noyau quiescent devient très « malléable » et sa structure, comme nous l'avons aussi établi, suit les fluctuations de la physiologie

cellulaire, et avec une telle correspondance qu'elle permet d'apprécier l'intensité du métabolisme. Les noyaux de l'axe hypocotylé (maïs, radis, pois, haricot, courge) possèdent une extrême possibilité de transformation.

Nous avons effectué, en collaboration avec Mme Jeannine Guyon, à la lumière d'une part, à l'obscurité d'autre part, une série d'expériences avec des axes hypocotylés de *Phaseolus* auxquels on avait laissé soudés seulement ou la radicule, ou la gemmule, ou un cotylédon, à la fois un cotylédon et la radicule ou un cotylédon et la gemmule. Après un temps déterminé selon nos études antérieures, nous avons examiné les cellules de l'écorce de l'axe hypocotylé.

A la lumière, le rapport N/P est sensiblement le même dans tous les cas (0,2 à 0,3). Le rapport N/P, à l'obscurité, est nettement faible (0,1) quand à l'axe tient un cotylédon seulement; il s'élève quand, en même temps qu'un cotylédon, la gemmule est restée en place (0,13 à 0,15), et atteint 0,2 à 0,3 pour les autres expériences.

Les amas chromatiques sont toujours pour un même essai plus volumineux et moins nombreux à l'obscurité qu'à la lumière, plus localisés à la limite nucléo-cytoplasmique (situation habituelle des eu-chromocentres) quand la gemmule existe.

La présence d'un cotylédon provoque donc une diminution relative et quelquefois importante du volume du noyau quiescent de l'axe hypocotylé. Elle est extrême à l'obscurité avec le cotylédon seul (diamètre moyen, 9 μ); avec la gemmule en plus, le noyau est beaucoup moins réduit (diamètre moyen, 18 μ) et avec la radicule (axe, radicule, cotylédon) il a des dimensions plus élevées (diamètre moyen, 22 μ) que dans un axe ne portant que la gemmule (diamètre moyen, 15 μ) ou que la radicule (diamètre moyen, 14,5 μ).

De toutes ces constatations il semble qu'on puisse considérer qu'au début de l'expérience il existe dans un axe hypocotylé une certaine quantité de substances, non renouvelable puisque les régions productrices sont supprimées, qui baisse à la lumière mais qui maintient le métabolisme cellulaire à un certain niveau et le volume du noyau quiescent dans certaines limites. Si la structure de ce noyau ne paraît pas être influencée par la radicule elle est, en revanche, légèrement modifiée par la gemmule et se rapproche de celle d'un noyau interphasique (amas chromatiques dont le nombre est proche de $2n$ et localisés à la limite nucléo-cytoplasmique).

Des corps produits par le cotylédon agissant sur l'axe hypocotylé privé de radicule et de gemmule ralentissent beaucoup le métabolisme, surtout à l'obscurité et provoquent une réduction considérable du volume nucléaire. La présence de la gemmule diminue déjà cette action, elle est à peu près complètement supprimée par la radicule aussi bien à la lumière qu'à

l'obscurité et le N/P devient identique à celui des axes sans cotylédon mais avec ou la radicule ou la gemmule.

Si l'on admet que les composés auxiniques naissent dans les cotylédons, on peut en déduire que dans les processus décrits ce sont eux qui interviennent. Ils deviennent inhibiteurs (axe hypocotylé et cotylédon) quand ils s'accumulent dans l'axe hypocotylé en raison de leur non-utilisation rapide par les méristèmes; ils sont, et toujours jusqu'au même seuil — évalué par le volume nucléaire et le N/P —, détruits à la lumière dans toutes les expériences; ils sont utilisés ou transformés par la gemmule et ils déclenchent alors rapidement la formation de racines sur l'axe, à l'inverse de la radicule qui les accapare (formation tardive de radicelles sur l'axe) au point d'amener les cellules de l'axe hypocotylé dans le même état que celles d'un axe isolé ou seulement avec la radicule ou la gemmule. Celle-ci doit modifier ces substances — un précurseur ? — puisque c'est seulement quand elle est présente que les noyaux commencent à s'organiser comme des noyaux interphasiques.

Quoi qu'il en soit, la morphologie et la structure d'un noyau quiescent sont soumises à l'influence des auxines. Dans les organes qui s'en appauvrissent les noyaux acquièrent, comme nous l'avons montré dans des Notes précédentes, une grande souplesse de réaction aux variations du métabolisme qui impose leur aspect.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) F. Skoog, *Brookhaven Symposia* in *Biology. Abnormal and pathological plant growth*, 3-5 août 1953.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un d-xyloside flavonique de* Mollugo nudicaulis *Lamk.* (*Aizoacées*). Note de M. **Antoine Sosa**, présentée par M. Marcel Delépine.

Parmi les hétérosides du *Mollugo nudicaulis* il existe un flavonoloside en $C_{22}H_{26}O_{12}$, isolé pour la première fois à l'état cristallisé. Il est constitué d'une molécule de *d*-xylose et d'une molécule d'un polyhydroxy-méthoxyléflavonol dont le cycle latérale possède un groupe OH en 4'. L'acide issu de la dégradation alcaline de l'aglycone a été identifié à l'acide *p*-hydroxybenzoïque.

Le *Mollugo nudicaulis* Lamk. (aizoacées) est une plante annuelle, très amère, d'intérêt thérapeutique et qui pousse à Madagascar, à côté de Tananarive et de Fiadana. R. Westling y signale en 1918 des sels minéraux, des traces de tanins, un acide non déterminé et une substance glucosidique qu'il ne décrit pas (1).

L'absence d'autres données chimiques nous a incité à entreprendre l'étude de cette plante.

Il y a quelques années, avec M. Pierre Boiteau nous avions mis en évidence par la méthode de Bourquelot et Bridel appliquée à l'extrait alcoolique du *Mollugo* des glucides réducteurs et hydrolysables par l'invertine et par l'émulsine. J'ai repris ce travail par la suite et à l'aide de la chromatographie sur papier et sur colonne, en utilisant des solvants variés j'ai isolé entre autres le flavonoloside qui, avec ses produits d'hydrolyse, fait l'objet de cette Note préliminaire.

Isolement du flavonoloside. — Nous sommes parti de la plante entière desséchée spontanément; au moment du traitement elle renfermait 20 % d'eau. 1 kg de ce matériel est épuisé par l'éthanol bouillant, à reflux. L'extrait concentré est précipité par une solution aqueuse de sous-acétate de plomb. On sépare sur büchner le précipité plombique formé, on lave, essore et sèche sous vide. Il est ensuite extrait par le méthanol bouillant. Cet extrait méthanolique est débarrassé, après concentration, de l'excès de plomb à l'aide de SH_2 : il abandonne d'abord une substance incolore, très amère, de nature glucosidique (dont nous parlerons dans une prochaine publication), puis dans les eaux mères un composé flavonique jaune, tous les deux cristallisés.

Purification. — On purifie le flavonoïde par chromatographie de sa solution acétonique sur colonne de silicate de magnésium puis élution avec de l'acétate d'éthyle saturé d'eau ou bien par le méthanol + 15 % d'eau. Les fractions fondant au bloc à 217-220° sont réunies et cristallisées plusieurs fois dans l'acétone et dans l'éthanol hydratés. On sèche à 70° sous vide (0,05 mm Hg), sur P_2O_5. Le produit anhydre reprend, par exposition à l'air pendant 15 mn environ 0,2 % d'eau par minute. De 1 kg de plante sèche nous avons obtenu 0,36 g d'hétéroside pur.

Propriétés physiques. — Cristaux jaunes fondant au bloc de Maquenne à 225° (méthode de la fusion instantanée); la fusion est moins nette au tube capillaire (décomposition). Il est lévogyre : $[\alpha]_D^{20} - 87°$ dans la pyridine ($c = 3,6$).

Réactions colorées. — Ce sont les mêmes que celles données par l'aglycone (*voir* plus loin).

Hydrolyse du flavonoloside. — Elle a été effectuée au bain-marie bouillant avec de l'acide sulfurique 1,7 N, pendant 2 h. Après dissolution, l'aglycone commence à se déposer au bout de quelques minutes. Par refroidissement l'aglycone flavonolique se dépose sous forme de gelée. Séparé, lavé, essoré sur büchner il est finalement desséché sur P_2O_5, sous vide poussé : son poids représente 68,6 % de l'hétéroside.

Sucre. — Dans le filtrat neutralisé par CO_3Ba on a dosé le sucre réducteur formé par la microméthode de Somogyi-Nelson : 30-31,4 % exprimé en *d*-xylose. La solution est, après hydrolyse, faiblement dextrogyre : $[\alpha]_D + 17$ à $+ 22°$.

Caractérisation : le sucre donne la réaction rouge de Bial. Par chromatographie sur papier il donne une seule tache correspondant au *d*-xylose, avec le même R_f que la substance de référence dans les cinq systèmes de solvants étudiés : isopropanol/acétate d'éthyle/eau (7 : 1 : 2); acétate d'éthyle/pyridine/eau (2 : 1 : 2); *n*-butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5); *n*-butanol saturé d'eau; alcool amylique saturé d'eau. La phénylosazone fond à 167-168° (bloc) : pas d'abaissement dans le point de fusion du mélange avec l'osazone du *d*-xylose. Le sucre est donc bien le *d*-xylose.

Analyse : $C_{22}H_{26}O_{12}$, calculé %, C 54,77; H 5,43; *d*-xylose 31,1; aglycone 72,6; trouvé %, C 54,64-54,86; H 5,60-5,54; *d*-xylose 30-31,4; aglycone 71,3. Par acétylation pyridinée on dose 28 % d'OH acétylables : le *dérivé acétylé* récupéré de ce dosage fond après recristallisation à 159° (bloc).

Aglycone. — Elle est purifiée par cristallisations répétées dans le méthanol et l'acétone hydratés. Cristaux jaunes, F 286° au tube capillaire (corr., déc.).

Réactions colorées. — Il s'agit des réactions typiques des composés flavoniques : couleur jaune vif avec la soude méthylalcoolique N/100, rouge avec HCl + Mg, violet avec $FeCl_3$. L'aglycone se comporte comme un flavonol (ayant un OH libre en 5) dans les réactions citroborique de Wilson et oxaloborique de Tauböck : jaune vert fluorescent. En outre, le dérivé méthylique de l'aglycone issu de l'hydrolyse du méthylflavonoside (*voir* plus loin) quoique présentant une réaction au HCl + Mg positive, n'en donne aucune avec $FeCl_3$, ce qui montrerait que la liaison osidique a bien lieu en position 3. La réaction des flavononols est négative.

Chromatographie sur papier. — Les R_f de l'aglycone et du glucoside ont été déterminés : 0,70 pour le flavonol dans le système *n*-butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5) et 0,61 dans l'isopropanol/acétate d'éthyle/eau (7 : 1 : 2). Le R_f du flavonoloside dans ce dernier mélange est 0,74.

Spectres d'absorption. — Dans l'*ultraviolet* les spectres du glucoside et de l'aglycone, dans l'éthanol, sont superposables. Ils offrent entre λ 210 et 420 mμ, trois maximums situés à 226, 269 et environ 340 mμ, et deux minimums à 249 et 280 mμ. L'addition de $AlCl_3$ provoque dans le spectre de l'aglycone un déplacement du premier maximum vers 230 mμ, l'apparition de deux nouveaux maximums à 274 et 303 mμ et de trois minimums à 254, 260 et 313 mμ. L'action de NaOH 0,05 N a également été étudiée. Dans l'*infrarouge* le spectre de l'aglycone et celui de l'hétéroside sont très semblables en suspension dans le nujol.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_8$, calculé %, C 58,28; H 5,18; trouvé %, C 58,57-58,56; H 5,06-5,19. L'aglycone est insoluble dans le camphre (méthode de Rast) et dans l'anisole (hydrogène mobile). Par acétylation pyridinée on dose 20 % d'OH [= 4 (OH)]. *Dérivé acétylé* : F 139° (bloc).

Équation d'hydrolyse :



$$C_{22}H_{26}O_{12} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_{17}H_{18}O_7.$$

Méthylation de l'hétéroside. — Cette opération a été réalisée par le sulfate diméthylique dans l'acétone anhydre en présence de K_2CO_3 : chauffage à reflux pendant 24 h. Le dérivé isolé donne la réaction au HCl + Mg mais non celle au $FeCl_3$. L'hydrolyse sulfurique du produit précédent donne le dérivé méthylique correspondant du flavonol : F 205° (bloc).

Dégradations diverses de l'aglycone. — Afin de connaître la structure du flavonol nous avons scindé la molécule par trois méthodes différentes : la fusion alcaline, le dédoublement par la potasse alcoolique 1,7 N au bain-marie et l'oxydation par H_2O_2 en milieu alcalin à froid. Par la première et la dernière méthode nous avons obtenu un *acide* qui, à la chromatographie sur papier se comporte d'une façon analogue à l'acide *p*-hydroxybenzoïque; solvants : *m*-crésol/acide acétique/eau (50 : 2 : 48), *n*-butanol/NH_4OH 1,5N; révélateurs : acide sulfanilique diazoté et réactif de Barton. Poids moléculaire : 141 (tr.), 138,1 (calc.). Tout comme l'acide *p*-hydroxybenzoïque il possède dans l'ultraviolet un seul maximum à 553 mμ (ε 15 800) et un minimum à 225 mμ. D'ailleurs le point de fusion de cet acide (208-210°) et celui de l'acide *p*-hydroxybenzoïque sont très proches : le point de fusion du mélange n'est pas abaissé (bloc). La réaction au $FeCl_3$ est identique (jaune doré).

Quant au *phénol* de la molécule flavonolique, nous l'avons isolé à l'état cristallisé par la méthode à la potasse alcoolique 1,7 N; il fond à 107° au bloc. Nous n'avons pas eu suffisamment de substance pour l'étudier et n'avons pu jusqu'à présent l'identifier, mais il doit renfermer au moins un groupe méthoxyle car l'aglycone en possédait déjà un à l'origine.

(1) R. WESTLING, *Svensk Farmaceutisk Tiddskrift*, nos 24-25, 1918, p. 403 et 421.

(C. N. R. S., Laboratoire de Génétique formelle, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

ENTOMOLOGIE. — *Sur la biologie d'*Enoicyla pusilla *Burmeister* (*Trichoptère-Limnophilidæ*). Note de Mlle **SIMONE KELNER-PILLAULT**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Enoicyla pusilla Burm. est le seul Trichoptère de France entièrement adapté à la vie terrestre. Sa larve signalée comme habitant les mousses, a été récoltée au cours des années 1957-1958 dans les terreaux de plusieurs cavités de châtaigniers, de deux stations de Dordogne : Tayac à 1 km au Nord des Eyzies, Meyral à 5 km au Sud du même lieu. Ces deux stations

sont sur des plateaux, respectivement distantes de tout point d'eau, d'un et de 5 km, ce qui confirme les conditions d'habitat mentionnées par divers auteurs [Burmeister ([1]), Lestage ([2]), Berland et Mosely ([3]), Bourgogne, Dorier ([4])]. Lestage et Dorier ont tenté l'élevage des larves sans pouvoir obtenir la sortie des adultes. Le 12 septembre 1958 dans les cinq premiers centimètres de terreau d'une cavité située au niveau du sol se trouvaient 44 larves actives traînant leur fourreau derrière elles. Ce matériel m'a permis d'étudier au laboratoire, la nymphose, la sortie des adultes, l'accouplement, la ponte, l'incubation et l'éclosion des jeunes. Tous les fourreaux étaient de même dimension : 8 mm de long, 2,5 mm de diamètre antérieur, 1,5 mm de diamètre postérieur. Ils sont arqués, recouverts extérieurement de menus grains de sable rarement mêlés de quelques fragments végétaux. A l'intérieur, ils sont tapissés d'une couche de soie parfaitement lisse. Toutes les larves conservées à 15°C en atmosphère saturée ont commencé par clore leur fourreau à l'arrière par un opercule de soie, puis elles se sont enfouies de 2 à 4 cm dans le terreau. Elles ont alors achevé de transformer l'étui larvaire en un abri nymphal en construisant l'opercule antérieur. Ainsi isolée, la larve reste encore pendant 2 jours capable de mouvement, puis elle s'immobilise durant le même temps (prénymphose). La capsule céphalique de la prénymphe pâlit, puis se fend en croix pour livrer passage à une nymphe tout blanche qui refoule la dépouille larvaire vers l'opercule postérieur. Pendant 26 à 30 jours la nymphe reste immobile, la face dorsale étroitement appliquée contre la ligne de plus grande courbure du fourreau, les appendices plaqués contre la face ventrale. Les masses oculaires et les deux peignes chitinisés des premiers tergites abdominaux se pigmentent d'abord. Les soies céphaliques, puis les fourreaux alaires brunissent quelques jours seulement avant la sortie de l'adulte.

Au laboratoire les débuts de nymphose se sont étalés du 25 septembre au 8 octobre. La durée de la période nymphale a été de 30 jours environ.

Les sorties d'adultes ont eu lieu du 23 octobre au 17 novembre.

Dans tous les cas observés les fourreaux vides ont été retrouvés à plusieurs centimètres de profondeur dans le terreau, l'opercule antérieur partiellement détaché souvent rabattu vers l'intérieur. Au contraire, je n'ai jamais trouvé la dépouille nymphale au contact du fourreau et dans bien des cas je l'ai vu, la tête et le thorax émergeant au-dessus du terreau. Ces observations montrent que non seulement la nymphe chemine jusqu'à la sortie du fourreau comme l'a écrit Thienemann, mais aussi dans le terreau jusqu'à la surface où l'adulte se libère. Ce comportement rappelle celui d'autres *Limnophilidæ* dont les nymphes aquatiques gagnent la surface de l'eau, se fixent à un support puis libèrent l'adulte, laissant la dépouille nymphale accrochée au support comme *Enoicyla* laisse la sienne à demi-

engagée dans le terreau. La période d'émergence des adultes, au laboratoire, correspond à celle indiquée par les auteurs antérieurs. La répartition des sexes a été la suivante : 4 ♂ et 1 ♀ en octobre, 10 ♂ et 5 ♀ en novembre.

La longévité des adultes varie de 2 à 17 jours; elle est plus grande chez les ♂ (9 à 10 jours en moyenne) que chez les ♀ (4 à 5 jours seulement).

Aucune attirance sexuelle n'a été observée. L'accouplement a été obtenu *in vitro* sur les brins de mousses toujours au début d'après-midi (de 13 à 16 h). Le ♂ ailé s'approche de la femelle aptère souvent par de courts vols, parfois en marchant.

Pendant la copulation qui est brusque et dure environ 1 h; les deux individus sont placés *more-canem*, le ♂ pouvant traîner la ♀ à sa suite. Après la séparation le ♂ peut survivre plusieurs jours et la ♀ commence immédiatement sa ponte.

La durée d'émission des œufs varie avec les conditions de milieu. En air humide elle est brève (1 h), en atmosphère relativement sèche (humidité relative = 60 ou 70) elle se prolonge pendant toute une journée; la ♀ peut alors demeurer liée à sa ponte par un cône de mucilage privé d'œufs dont on parvient à la séparer en humectant légèrement. Elle peut survivre encore 2 ou 3 jours.

Les œufs sont généralement émis en une seule fois, mais si la ponte est interrompue elle reprend sur la masse initiale. La masse unique de 40 à 50 œufs est enrobée de mucilage qui la rend faiblement adhérente au support. Les œufs sont disposés en plusieurs couches sans orientation déterminée. Au laboratoire à 15° en atmosphère saturée, l'incubation a duré 30 jours en moyenne. Au cours du développement embryonnaire la masse mucilagineuse qui enrobe les œufs, régresse même si les conditions optimales d'humidité sont maintenues; peut-être les embryons s'en nourrissent-ils ?

Pendant l'éclosion, le jeune balance continuellement l'abdomen d'avant en arrière et cisaille des mandibules alors que la tête reste encore enclose dans l'œuf. L'abdomen, premier dégagé, reste longtemps pâle; la tête au contraire devient presque noire alors qu'elle est encore dans l'œuf. La sortie des jeunes, diurne le plus souvent, s'effectue vite et bien si l'humidité ambiante est maximum mais dès qu'un dessèchement relatif survient, la larve reste engluée dans le mucilage. Ceci laisse à penser que dans la nature, la sortie des jeunes a lieu à la faveur d'une pluie. Dès son éclosion la jeune larve très active chemine, maladroitement mais rapidement. Peu de temps après, elle commence la construction d'un fourreau irrégulier, rudimentaire, toujours plus court qu'elle, parfois réduit à un anneau. Au cours de ses déplacements, elle le maintient verticalement en redressant l'abdomen et jamais ne le traîne comme le font les larves des stades suivants.

Au laboratoire les éclosions ont eu lieu en janvier, mais il est probable que dans les conditions naturelles les froids hivernaux interrompent le développement embryonnaire qui ne reprend qu'au premier printemps.

Ces données expérimentales permettent d'affirmer que si la larve d'*Enoicyla pusilla* Burm. se rencontre sur les troncs moussus elle les quitte avant la nymphose, s'enfonce à quelques centimètres dans le terreau et obture son fourreau aux deux extrémités pour le transformer en abri nymphal. La nymphe chemine du fourreau jusqu'à la surface où l'adulte se libère. L'accouplement et la ponte ont lieu sur les mousses. Le développement embryonnaire et l'éclosion requièrent une humidité élevée. Ce Trichoptère qui vit loin de tout point d'eau est néanmoins incapable de supporter le dessèchement au cours des stades critiques de son cycle : nymphose, œuf, éclosion.

(1) BURMEISTER, *Handbuch der Entomologie*, 1839, p. 931.
(2) LESTAGE, *Bull. et Ann. Soc. Ent. de Belgique*, 73, 1933, p. 200-206.
(3) BERLAND et MOSELY, *Ann. Soc. Ent. Fr.*, 105, 1936, p. 121.
(4) DORIER, *L'Entomologiste*, 3, n° 1, 1947, p. 37-38.
(5) MOSELY, *The British Caddies Flies*, 1939, p. 105-106.
(6) THIENEMANN, *Zool. Jahrb. Abt. Syst.*, 22, 1905, p. 506.

(*Station biologique des Eyzies, Dordogne,*
(*Laboratoire d'Entomologie du Muséum national d'Histoire naturelle.*)

EMBRYOLOGIE. — *Action inductrice de l'extrait d'otocystes dans la différenciation en cartilage du mésenchyme otique de l'embryon de Poulet cultivé* in vitro. Note de M. **JEAN A.-A. BENOIT**, présentée par M. Robert Courrier.

L'apparition du cartilage otique résulte d'une action inductrice de l'otocyste sur le mésenchyme qui l'entoure. Un extrait d'otocystes a le même pouvoir sur le mésenchyme. On peut donc admettre que l'induction du cartilage s'effectue au moyen d'une substance diffusible.

L'épithélium auditif induit le cartilage de la capsule à partir du mésenchyme (1). Y a-t-il passage d'une substance diffusible ou « organisine », de l'inducteur otique au réacteur mésenchymateux ? Pour répondre à cette question, nous avons fait appel à des expériences de culture *in vitro*.

La méthode consiste à cultiver un fragment de mésenchyme céphalique sur un milieu auquel on a incorporé un extrait d'otocystes.

Le mésenchyme est prélevé, chez des embryons de 5 jours, soit en avant, soit en arrière de l'oreille, dorsalement par rapport à la veine cardinale antérieure.

L'extrait d'otocystes est obtenu par centrifugation d'un broyat de 150

à 200 otocystes de 5 jours. Le milieu de culture renferme de l'extrait d'embryons et du sérum de cheval en proportions doubles de celles du milieu mis au point par Ém. Wolff (2).

Les tableaux ci-après résument les résultats obtenus au bout de 12 jours de culture, sauf pour la série 20, qui a été cultivée pendant 6 jours seulement.

TABLEAU I.

Séries.	Nombre d'explants expérimentaux.	Structure histologique.	Nombre de témoins.	Structure histologique.
13	2	+++		
	1	++		
	1	0	3	0
14	2	+++		
			3	++
16	1	++		
	1	+	1	+
	1	0	1	0
18	1	++		
	3	+	1	+
	1	0	5	0
19	3	+		
	2	0	6	0
20	6	++	3	++
			2	+

TABLEAU II.

Structure histologique.	Nombre d'explants expérimentaux.	Nombre de témoins.
Cartilage +++	5	
Précartilage évolué à cellules écartées ++	9	6
Précartilage jeune à cellules serrées +	7	4
Mésenchyme 0	4	15
TOTAL	25	25

Les explants expérimentaux offrent une gamme de différenciations allant du précartilage jeune au cartilage typique. Quatre seulement n'ont pas évolué et sont restés à l'état de mésenchyme.

Parallèlement, les témoins atteignent au plus le stade de précartilage évolué. Le nombre des explants mésenchymateux est plus élevé.

Il existe donc une différence importante entre les deux groupes d'explants. La différenciation des explants cultivés sur le milieu renfermant de l'extrait d'otocystes est meilleure que celle des témoins.

Ces résultats appellent quelques commentaires. Le mésenchyme prélevé à 5 jours d'incubation a déjà subi un certain degré d'induction de la part de l'épithélium auditif. On assiste à un début d'autodifférenciation des témoins. Il n'est pas possible d'explanter du mésenchyme plus jeune qui

se disperse rapidement en culture. D'autre part, l'extrait d'otocystes, malgré sa concentration, ne saurait remplacer l'épithélium normal : certains insuccès sont démonstratifs à cet égard. L'extrait donne juste l'impulsion suffisante pour que les explants expérimentaux poursuivent une différenciation plus ou moins bonne, mais cependant meilleure que celle des témoins.

En conclusion, l'extrait d'otocystes de 5 jours renferme une substance diffusible induisant le mésenchyme otique du même âge à évoluer en cartilage.

(1) JEAN A. A. BENOIT, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 998.
(2) ÉT. WOLFF, ÉM. WOLFF, *Bull. Biol.*, 86, 1952, p. 325-350.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

EMBRYOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action d'une température élevée d'incubation sur les canaux de Muller cultivés* in vitro. Note de Mlle **BERTHE SALZGEBER**, présentée par M. Robert Courrier

Soumis *in vitro*, à une température de 41° et placés au contact de testicules, les canaux de Muller de l'embryon de poulet se maintiennent, soit entièrement, soit partiellement. Cet effet n'est pas dû à une insuffisance de sécrétion d'hormone mâle par le testicule; il s'agit d'une action directe de la température sur les canaux de Muller.

On sait que les canaux de Muller de l'embryon de poulet, présents dans les deux sexes jusqu'au 9e jour de l'incubation, régressent ultérieurement chez le mâle, entre le 10e et le 13e jour. Cette régression s'effectue sous l'action de l'hormone mâle, ainsi que l'ont démontré les travaux d'Ét. Wolff (1), Y. Lutz-Ostertag (2) et D. Scheib-Pfleger (3).

Différents facteurs physiques appliqués à un stade précoce du développement empêchent la régression de ces canaux. Stoll (4) soumettant des embryons à l'action d'une température élevée, observe la persistance partielle ou totale des conduits mullériens. Le même résultat peut être obtenu en exposant les embryons à l'action des rayons X (5) ou à l'action des ultrasons [H. Lutz et Y. Lutz-Ostertag (6)]. Ces derniers auteurs, associant en culture des testicules avec des canaux irradiés aux ultrasons, montrent que l'effet s'exerce directement sur les canaux. C'est une enzyme protéolytique élaborée par le canal de l'embryon ♂ et responsable de sa régression qui serait inactivée par les agents physiques.

Quel est l'effet d'une température élevée sur les canaux explantés *in vitro* ? S'agit-il d'une action directe comme dans le cas des ultrasons ou d'une action indirecte due à une déficience du testicule ?

Technique. — Des recherches antérieures ont montré que le stade d'intervention critique pour empêcher la régression des canaux de Muller se situe entre le 7e et le 10e jour de l'incubation, stades qui correspondent à ceux de la différenciation sexuelle. Les canaux de Muller isolés à un stade précoce, 7 jours à 7 jours et demi, sont cultivés pendant 2 à 3 jours sur le milieu standard d'Ét. Wolff et K. Haffen [7]. Un certain nombre d'entre eux sont portés, durant ces 2 ou 3 jours, à une température de 41-42°, alors que les témoins continuent d'évoluer à la température d'incubation normale de 38°; les explants sont ensuite associés, en culture, à des testicules de poulet âgés de 10 à 11 jours, selon la technique utilisée par Ét. Wolff et Y. Lutz-Ostertag [8]. On suit le sort de ces canaux placés au contact d'une ou de deux gonades, pendant une dizaine de jours.

Résultats. — Deux séries d'expériences ont été réalisées :

1° Les canaux, soumis à la température de 41°, sont placés au contact de testicules sains provenant d'embryons âgés de 10 à 11 jours;

2° Les canaux sains, prélevés au stade de 7 jours à 7 jours et demi, sont mis en parabiose avec des testicules préalablement exposés à une température élevée.

Dans la première série d'expériences, la plupart des canaux persistent entièrement ou partiellement.

Voici le tableau résumant ces expériences :

Durée de l'action de la température élevée (41°) sur les canaux.	Nombre de canaux		
	provenant d'embryons ♂ présumés.	maintenus partiellement ou totalement.	régressés.
3 jours	26	22	4
2 jours	15	11	4
1 jour	8	1	7

Ainsi, sur 26 canaux, exposés pendant 3 jours à haute température, 22 sont maintenus et 4 régressent complètement. Mais, soumis à 41° pendant 24 h seulement, la plupart d'entre eux subissent une régression au contact des testicules.

A chaque canal porté à 41° correspond un canal témoin cultivé dans les mêmes conditions, mais à la température de 38°. Sur 49 canaux témoins explantés et associés aux testicules après 1, 2 ou 3 jours de culture, 34 régressent.

Macroscopiquement, les canaux maintenus se présentent sous l'aspect de vésicules transparentes plus ou moins développées. Dès le 5e jour de culture, certaines parties se nécrosent alors que d'autres se conservent, s'accroissent et s'hypertrophient. Les témoins, par contre, subissent une régression

progressive. Si des nodules persistent, ils sont généralement moins développés que ceux des canaux expérimentés.

L'étude histologique confirme l'évolution morphologique de ces organes. Les canaux, soumis à la température anormale de 41°, conservent des parties saines. Dans ces cas, un épithélium et un conjonctif circulaire de structure normale persistent, alors que chez les témoins, ces tissus se nécrosent rapidement. Le canal, exposé à 41°, présente néanmoins, à côté de nodules sains, des plages plus ou moins nécrosées. Ainsi, l'épithélium désorganisé renferme des noyaux pycnotiques; des débris cellulaires occupent la lumière du canal. Celui-ci est parfois réduit à une vésicule entourée d'un épithélium peu épais.

Dans la deuxième série d'expériences, qui concerne six cas, les testicules de 10 à 11 jours, portés à haute température et mis en parabiose avec des canaux issus d'embryons âgés de 7 jours à 7 jours et demi, agissent par leur sécrétion sur les canaux. Ceux-ci régressent dans tous les cas.

Conclusions. — De l'ensemble de ces observations, on peut conclure que la température élevée d'incubation agit directement sur les canaux mullériens cultivés *in vitro*. Même en présence d'un ou de deux testicules, les canaux sont conservés partiellement ou totalement. Ainsi la persistance des conduits n'est pas due à une insuffisance de sécrétion d'hormone ♂ par le testicule, mais à l'inactivation par la haute température, d'une enzyme protéolytique élaborée dans les canaux. Les recherches confirment les résultats obtenus par H. Lutz et Y. Lutz-Ostertag, à l'aide des ultrasons.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1949, p. 1239.
(2) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 333.
(3) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 89, 1955, p. 405.
(4) *Arch. Anat. Micr. et Morph. Exp.*, 37, 1948, p. 333.
(5) *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 532.
(6) *Arch. Anat. Micr. et Morph. Exp.*, 45, 1956, p. 218.
(7) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.
(8) *C. R. Assoc. Anat.*, 39, 1952, p. 214.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude du contrôle de la ventilation par certains stimulus neurogéniques au cours de l'exercice musculaire chez l'Homme.* Note de M. **Pierre Dejours**, Mme **Jeanne Raynaud** et M. **Roland Flandrois**, présentée par M. Léon Binet.

La ventilation augmente dès les premières secondes de l'exercice musculaire dynamique sans effort, phénomène désigné par le terme de « accrochage ventilatoire » (1). Ce changement instantané de régime ventilatoire

traduit la mise en jeu dès le début de l'exercice d'un stimulus d'origine nerveuse, qui a été attribué à une irradiation du cortex moteur sur les centres respiratoires ([1]). Mais le fait que le même phénomène existe dans le cas de mobilisation passive des membres ([2]), jette quelque doute sur l'origine exclusivement cérébrale des stimulus ventilatoires au cours de l'exercice naturel.

On sait que l'importance de l'accrochage initial augmente avec la puissance de l'exercice ([1]), ([4]). Ce travail est consacré à l'étude de la grandeur du contrôle ventilatoire exercé par des stimulus neurogéniques en fonction des facteurs, vitesse et force, de la puissance.

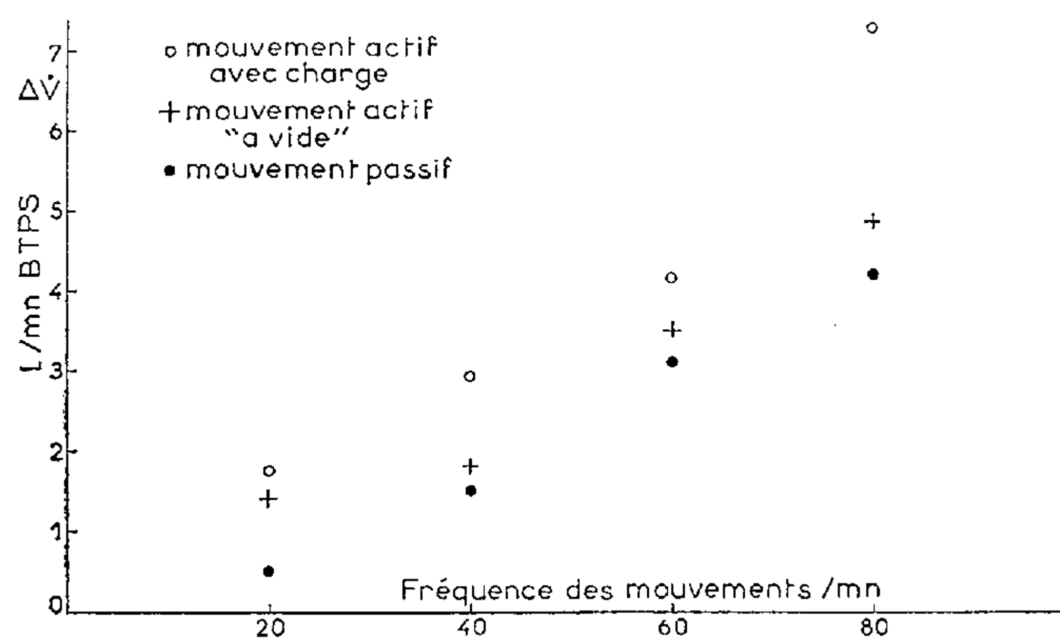


Fig. 1.

Fig. 1 (4 sujets, 8 expériences par sujet). Le sujet, allongé sur une table, les jambes pendantes, exécute un mouvement alternatif des jambes de la verticale à l'horizontale, à différentes fréquences. Dans le mouvement « actif avec charge », le sujet porte aux pieds des semelles de 1 kg; lors de la mobilisation passive, un aide entraîne les jambes du sujet aux mêmes fréquences et amplitude que dans l'exercice actif. L'ordre d'exécution du mouvement est donné en cours d'inspiration et le mouvement dure pendant le cycle ventilatoire consécutif; le débit de ce cycle est comparé au débit moyen des cinq cycles de repos qui le précèdent ($\Delta\dot{V}$).

Figure 1. — Le contrôle neurogénique au début de l'exercice, estimé par la mesure de l'accrochage :

a. augmente avec la vitesse du mouvement (changement de la fréquence du mouvement), aussi bien en mobilisation passive qu'active;

b. est plus grand dans l'exercice naturel qu'en mouvement passif;

c. augmente avec la force développée.

L'augmentation du débit est essentiellement due à celle de la fréquence respiratoire.

Tableau I. — Cette relation entre la grandeur du contrôle neurogénique ventilatoire d'une part, et vitesse et force d'autre part, se retrouve sur le changement instantané de ventilation contemporain de l'arrêt des exercices (« décrochage ventilatoire »). Dans l'exercice volontaire avec charge, les valeurs de décrochage sont plus élevées que les valeurs d'accrochage ([5]).

Tableau II. — La tension statique des muscles, volontaire ou passive,

ne provoque aucune augmentation ventilatoire instantanée (dans certaines expériences on observe une diminution de la ventilation). Un petit mou-

TABLEAU I.

	Accrochage ventilatoire. — Fréquence du mouvement (mn)		Décrochage ventilatoire. — Fréquence du mouvement (mn)	
	30.	50.	30.	50.
$\Delta\dot{V}$ Actif « avec charge »	2,2	4,1	3,4	5,7
	0,28	0,58	0,36	0,64
$\Delta\dot{V}$ Actif « à vide »	1,8	3,5	2,3	3,7
	0,30	0,47	0,37	0,39
$\Delta\dot{V}$ Passif	0,9	1,4	0,7	1,7
	0,19	0,32	0,32	0,26

Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans la légende de la figure 1, mais la fréquence de mouvement est de 30 ou de 50 par minute (4 sujets, 8 expériences par sujet). L'exercice dure 15 mn. A l'arrêt de l'exercice, le décrochage ventilatoire ($\Delta\dot{V}$ en l/mn BTPS) correspond à la différence entre le débit moyen des derniers cycles ventilatoires de la mobilisation et celui du permier cycle consécutif à l'arrêt. Les valeurs $\Delta\dot{V}$ sont affectées de leur erreur type.

TABLEAU II.

		Repos.	Test.	Δ.	σ_Δ.	*n*.
1.	$\dot{V}$	6,0	5,9	−0,1	0,23	18
	f	10,4	11,1	+0,7	0,7	–
2.	$\dot{V}$	5,8	7,3	+1,5	0,24	18
	f	9,4	12,7	+3,3	0,6	–
3.	$\dot{V}$	7,8	7,9	+0,1	0,33	20
	f	13,6	13,7	+0,1	0,5	–
4.	$\dot{V}$	8,0	10,0	+2,0	0,24	20
	f	13,9	17,4	+3,5	0,5	–
5.	$\dot{V}$	9,4	8,6	−0,8	0,54	20
	f	12,3	10,6	−1,7	0,7	–
6.	$\dot{V}$	9,2	15,7	+6,5	0,49	20
	f	11,9	17,1	+5,2	0,5	–

Les méthodes de mesure sont les mêmes que celles décrites dans la légende de la figure 1. *f* est la fréquence respiratoire par minute, $\dot{V}$ le débit ventilatoire en l/mn BTPS.

Colonnes 1 *et* 2 : le sujet est allongé, les jambes pendantes, les pieds sont fixés à des semelles qui peuvent tourner librement autour d'un pivot; un expérimentateur peut réaliser passivement un mouvement de dorsiflexion continue (tension passive continue, col. 1) ou de flexion-extension des pieds (tension passive alternative, col. 2) à la fréquence de 60 par minute.

Colonnes 3 *et* 4 : Le sujet assis, ferme la main sans effort (contraction volontaire statique, col. 3) ou l'ouvre et la ferme à la fréquence de 60 par minute (contraction volontaire alternative, col. 4).

Colonnes 5 *et* 6 : Le sujet, debout se met sur la pointe des pieds (contraction volontaire statique, col. 5) ou exécute un mouvement de flexion-extension sur la pointe des pieds, à la fréquence de 60 par minute (contraction volontaire alternative, col. 6).

vement alternatif des doigts de la main entraîne une augmentation importante de la ventilation, alors que la tension continue des triceps suraux

(position debout sur la pointe des pieds) ne provoque aucune réaction ventilatoire immédiate. D'ailleurs la figure 1 laissait supposer qu'un exercice statique, c'est-à-dire à vitesse nulle (fréquence = 0) ne s'accompagne d'aucun accrochage ventilatoire.

Conclusion. — La théorie neuro-humorale de la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire ([3]), fait jouer un rôle important à des stimulus neurogéniques qui sont liés à l'activité motrice et entraînent des changements instantanés de ventilation au début et à la fin de l'exercice.

D'après les données obtenues sur quelques sujets, au cours de l'exercice dynamique sans effort, le contrôle ventilatoire neurogénique augmente d'une part avec la vitesse des mouvements, d'autre part avec la force développée. Le contrôle ventilatoire d'origine proprioceptive, mis en jeu par la mobilisation passive, augmente également avec la vitesse de la mobilisation. Puisque dans l'exercice naturel volontaire la stimulation proprioceptive est peut-être plus intense que dans la simple mobilisation passive, il est possible que le contrôle ventilatoire neurogénique de l'exercice musculaire volontaire soit d'origine exclusivement proprioceptive.

([1]) A. Krogh et J. Lindhard, *J. Physiol.*, 47, 1913, p. 112-136.
([2]) W. G. Harrison, J. A. Calhoun et T. R. Harrison, *Amer. J. Physiol.*, 100, 1932, p. 536-547.
([3]) P. Dejours, A. Teillac, Y. Labrousse et J. Raynaud, *Rev. Franç. Et. Clin. Biol.*, 1, n° 5, 1956, p. 504-517.
([4]) E. Asmussen et M. Nielsen, *Acta Physiol. Scand.*, 16, 1948, p. 270-285.
([5]) P. Dejours, J. Raynaud, C. L. Cuénod et Y. Labrousse, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 155-159.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Greffes d'ovaire chez le mâle en connexion avec le système sympathique génital (syngenesiogreffes).* Note de MM. **Roger Coujard** et **Marc Maillet**, présentée par M. Christian Champy.

Les greffes d'ovaire chez le mâle castré ne produisent pas de corps jaunes typiques sans adjonction d'hormone hypophysaire. Les greffes faites chez le mâle castré à l'extrémité du canal déférant porteur de l'innervation sympathique spécifique sont tout à fait normales et produisent des corps jaunes. Elles sont réinnervées par le sympathique déférentiel.

L'évolution de greffes d'ovaires implantées chez le mâle normal ou castré a été étudiée par de nombreux auteurs (K. Sand, Lipschutz, Smelser, Bartschi et Ponse, Goodmann, Deanesley, Pfeiffer, Kempf, Aron et coll.), qui se sont préoccupés surtout des relations hypophyso-ovariennes. Si Athias (1923) et Pettinari (1928) signalent de nombreuses formations atrétiques ou kystiques, plus rares pour Voss, les résultats observés chez

le Cobaye (Lipschutz et Adamberg, 1925; Voss, 1925; W. Bartschi et Ponse, 1934), et chez le Rat (Moore, 1919; L. Goodmann, 1934; R. Deanesley, 1938) montrent que l'ovaire greffé au mâle normal ou castré ne présente pas de lutéinisation spontanée, contrairement à ce qui se passe dans l'ovaire greffé à la femelle castrée adulte (Long et Evans, 1921; Goodmann, 1934; Desclin, 1954). Li et Gardner (1947) ont observé des tumeurs de la granulosa de l'ovaire de souris greffé dans la rate et le pancréas du mâle castré, alors que J. H. Vivien n'a jamais trouvé de formations lutéiniques chez le mâle castré. E. T. Engle en 1928, Marvin et R. K. Mayer (1941) ont réussi à obtenir la lutéinisation des follicules développés dans une greffe ovarienne chez le mâle castré par action des hormones gonadotropes hypophysaires. Hohlweg (1934) a aussi obtenu des corps jaunes par injection d'œstrogènes à haute dose. La lutéinisation est également possible dans l'ovaire greffé dans la chambre antérieure de l'œil du rat castré (Goodmann, 1934) ou dans le rein du cobaye normal, après injection d'urine de femme enceinte (Bartschi et Ponse). Selon Kempf, l'accord est donc pratiquement général jusqu'ici pour admettre l'absence de corps jaunes spontanés dans les greffes d'ovaires chez le mâle castré.

Sans nous préoccuper davantage des hypothèses avancées par les divers auteurs pour expliquer ces résultats discordants, il nous est apparu que les implantations furent toujours pratiquées dans les régions les plus diverses sans se soucier des rapports de la gonade avec le système nerveux génital dont l'influence paraît capitale dans d'autres expériences (Coujard).

On peut penser que les connexions nerveuses ne paraissent pas indispensables en tout, puisque des follicules se développent dans des ovaires greffés n'importe où que la lutéinisation est constante dans la ratte, mais on remarquera que, dans ce cas, on ne trouve en général plus de follicules et que la lutéinisation dans la ratte est massive, donc assez particulière ([1]).

Il y a, certes, très peu de nerfs dans les follicules, mais il y en a; on ne peut donc pas assurer que l'innervation est nécessaire à la maturation folliculaire qui est très rapide. Ce qui est indiscutable par contre, c'est l'existence de fibres nerveuses au contact des thèques et dans les images d'atrésie folliculaires.

Quoi qu'il en soit, les greffes d'ovaires faites jusqu'ici ne présentent pas la structure habituelle, avec follicules et corps jaunes.

Nous avons pratiqué des greffes d'ovaires de jeunes rattes adultes (de 120 à 140 g) au bout du canal déférent de frères de même portée pour essayer de connecter l'ovaire avec un système nerveux qui paraît hormonalement homologue bien que sexuellement différent.

La castration bilatérale a été pratiquée en sectionnant le déférent à égale distance de la prostate et du testicule au moment même de la greffe. La réduction de longueur du déférent ayant pour but d'éviter la migration

de l'ovaire qui ne permet pas l'évolution. L'ovaire est suturé au bout du déférent en passant un fil à travers la trompe, le canal déférent et le bout libre du pédicule vasculaire spermatique. En serrant le nœud, on amène au contact de l'ovaire le pédicule vasculaire et le canal déférent.

Après trois mois et demi, parfois moins, 6 semaines à 2 mois, nous avons pu constater qu'un des ovaires greffés, parfois les deux, présentaient des corps jaunes, quelquefois sans follicules, d'autres fois avec des follicules bien constitués, avec ovocytes apparemment en bon état. Pendant la durée de l'expérience, aucun facteur hormonal n'a été apporté du dehors. On pourrait se demander s'il ne s'agit pas seulement de survie des corps jaunes, mais dans ce cas, d'autres auteurs auraient déjà, après ce délai signalé des corps jaunes. Selon Kempf, le temps vérifié comme étant largement suffisant pour la reprise et la fonction du greffon est évalué à 5 semaines. Enfin, les corps jaunes sont jeunes et en bon état.

Dans les meilleures expériences, les ovaires sont parfaitement revascularisés et *réinnervés* et sont, en tous points semblables à ceux d'une femelle adulte normale. L'épithélium germinatif demeure fonctionnel; on trouve des follicules à divers stades et quatre ou cinq corps jaunes sans follicules inclus [2] bien vascularisés et d'apparence normale.

Ces faits, opposés aux résultats antérieurs, montrent :

1° que la lutéinisation de l'ovaire est possible chez le mâle sans intervention d'aucune hormone extérieure;

2° que le mâle receveur ne doit pas être obligatoirement castré à la naissance comme le pensait Pfeiffer et qu'une castration même tardive ne semble pas nuire au fonctionnement hypophysaire qui, dans ce cas, est suffisant chez le mâle;

3° que la lutéinisation peut se produire spontanément hors de la ratte, ce qui est en désaccord avec les observations de Kempf.

Ces résultats ne nous permettent certes que de tirer des conclusions limitées. Toutefois, il nous semble avec Kempf que le mâle castré peut, par ses hormones, assurer la lutéinisation de l'ovaire, ce qu'il n'avait obtenu que dans les greffes spléniques pour des raisons d'ailleurs inexpliquées. La différence essentielle entre la greffe déférentielle et les autres, c'est qu'au bout du déférent, l'ovaire se trouve dans le territoire des neurones sensibles aux hormones sexuelles. Ce sympathique apparaît ici sexuellement neutre ce qui était déjà vraisemblable par le fait que l'action gonadotrope de l'hypophyse n'a pas de spécificité sexuelle. L'innervation spéciale joue le rôle d'un amplificateur qui fait défaut dans d'autres systèmes nerveux; de plus grandes quantités d'hormones sont alors vraisemblablement nécessaires pour agir sur le récepteur ovarien et déclencher la lutéinisation.

(1) Selon Vivien, follicules hémorragiques sans corps jaune chez la Souris.
(2) Ils ne sont cependant pas exceptionnels.

BIBLIOGRAPHIE.

K. SAND, *Kjobenhavn*, 1918. — LIPSCHUTZ, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1927. — LIPSCHUTZ et ADAMBERG, *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925; 102, 1929. — LIPSCHUTZ et TIITSO, *C. R. Soc. Biol.*, 92, 1925. — G. K. SMELSER, *Physiological Zoologie*, 6, 1933. — W. BARTSCHI et K. PONSE, *Bull. Biol. France et Belgique*, 58, n° 1, 1934. — L. GOODMANN, *Anat. rec.*, 1934. — R. DEANESLEY, *Proc. Roy. Soc. London*, B. 126, 1938. — C. A. PFEIFFER, *Proc. Soc. Biol. and Med.*, 32, 1934 *a*; *Endoc.*, 21, 1937; *Anat. J. Anat.*, 58, 1936 *a*; *Anat. J. Phys.*, 117, 1936 *b*; *Anat. Rec.*, 65, 1936 *c*; *Kempf R. Arch. de Biol.*, 61, 1950. — ARON et ARON, *C. R. Soc. Biol.*, 140, 1946. — ATHIAS, *C. R. Soc. Biol.*, 88, 1923. — V. PETTINARI, *C. R. Soc. Biol.*, 92, 1925. — H. E. V. VOSS, *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925 *a*; *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925 *b*. — C. R. MOORE, *J. Exp. Zool.*, 33, 1921. — LONG et EVANS, *Anat. Rec.*, 21, 1921. — DESCLIN, Masson, Paris, 1954. — LI M. H. et W. U. GARDNER, *Science*, 105, 1947 *a*; *Science*, 106, 1947 *b*. — J. H. VIVIEN, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948 et 143, 1949. — E. T. ENGLE, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 25, 1928. — P. ENGLE, voir *Endocrinology*, 38, 1946. — MARVIN et R. K. MEYER, *Endocrinology*, 29, 1941. — HOHLWEG, *Klinwochenschrift*, 13, 1934.

ENDOCRINOLOGIE. — *Mesure, sur parabiontes, de l'inhibition hypophysaire produite par quelques réserpiques.* Note de Mme **Thérèse Feyel-Cabanes**, présentée par M. Robert Courrier.

La réserpine s'oppose à l'augmentation de l'activité gonadotrope hypophysaire due à la castration. Cette inhibition paraît liée à la propriété neuro-dépressive du corps, elle n'existe pas après traitement à la 10-méthoxydéserpidine qui a perdu tout effet neuro-dépresseur. La réserpine ne s'oppose à l'actiondes gonadostimulines sur l'ovaire du partenaire intact dans la paire de rattes en parabiose.

Le test de la parabiose permet d'apprécier quantitativement l'augmentation de l'activité gonadotrope du sujet castré en mesurant le poids des ovaires du partenaire intact. On a démontré à maintes reprises que cette hypertrophie des gonades pouvait être inhibée par l'administration au sujet castré de stéroïdes sexuels. On a démontré également que ces stéroïdes ne franchissaient pas la barrière parabiotique.

Il nous a paru intéressant d'essayer de mesurer, à l'aide de ce test, l'action de quelques réserpiques sur l'activité gonadotrope du sujet castré, mais il importait tout d'abord de démontrer que l'alcaloïde injecté au sujet castré ne franchissait pas la barrière parabiotique et que l'effet mesuré sur les ovaires du partenaire entier correspondait bien à l'action du corps étudié sur l'hypophyse du sujet castré traité et non pas à une action directe sur les ovaires.

Nous avons donc été amenée à réaliser une double série d'expériences portant sur des paires de rats femelles, deux par deux de la même nichée, âgées de 30 jours, unies chirurgicalement selon la technique de Bunster

et Meyer [1], un des partenaires étant castré le jour de l'union. Dans la première série, la réserpine était administrée au partenaire intact, dans la deuxième au partenaire castré.

1. ACTION DE LA RÉSERPINE ADMINISTRÉE AU SUJET ENTIER A LA DOSE DE 25 μg POUR 100 g DE RAT PAR JOUR PENDANT 10 JOURS [2]. — *a. Ptose des paupières.* — La réserpine provoque la ptose des paupières chez le Rat; dans cette expérience, c'est chez le sujet entier traité qu'on observe cette manifestation de l'activité neuro-dépressive de l'alcaloïde, le sujet castré a les yeux normalement ouverts.



b. Hypertrophie des ovaires :

Traitement.	Poids de l'utérus du partenaire castré (mg).	Poids des ovaires du partenaire intact (mg).
Témoins....................	37 ± 3,8	148,2 ± 6,7
Sujet entier traité...........	39,6 ± 8,5	140,7 ± 19

Ces résultats montrent que la réserpine n'agit pas directement sur les ovaires et qu'elle ne s'oppose pas à l'action gonadostimulante des hormones hypophysaires du sujet castré; ils permettent de supposer que les modifications qui seront enregistrées dans le poids des ovaires du partenaire intact, après traitement du sujet castré, correspondront bien à une inhibition de l'augmentation de l'activité gonadotrope observée après castration.

2. ACTION DE LA RÉSERPINE ET DE QUELQUES DÉRIVÉS ADMINISTRÉS

PENDANT 10 JOURS AU PARTENAIRE CASTRÉ ([2]). — Nous avons utilisé, outre la réserpine, trois dérivés obtenus par synthèse totale ([3]), ([4]) : la 6-méthyl-réserpine (R 738), la 10-chlorodéserpidine (R 616), la 10-méthoxydéserpidine (R 694). Les doses administrées ont été calculées de telle sorte que leur activité neuro-dépressive ([5]) soit approximativement égale, à l'exception de R 694 pour lequel une dose arbitraire a été choisie, ce corps ne possédant plus que la propriété hypotensive.

a. Ptose des paupières. — Le cliché ci-avant montre à l'évidence la différence entre le sujet castré traité avec R 738 et le sujet entier.

b. Hypertrophie des ovaires :

Traitement.	Dose en µg pour 100 g de poids corporel.	Poids de l'utérus du sujet castré.	Poids des ovaires du sujet entier.	Inhibition hypophysaire (%).
Témoins	–	37 ± 3,8	148,2 ± 6,7	–
Réserpine	25	49,8 ± 2,3	65,5 ± 7,6	55
R 738	10	43,1 ± 3,8	53 ± 14,1	63
R 616	250	47,4 ± 10,7	48,4 ± 14	67
R 694	200	41 ± 3,8	143,3 ± 10,6	3

Ces résultats montrent que la réserpine s'oppose à l'augmentation de l'activité gonadotrope hypophysaire induite par la castration; cette inhibition, appréciée avec le test de la parabiose est, pour les doses utilisées, de l'ordre de 50 %. Des essais pratiqués dans les mêmes conditions expérimentales avec quelques dérivés de la réserpine montrent que ce pouvoir d'inhibition paraît directement lié à la propriété neuro-dépressive; il est absent après traitement avec la 10-méthoxydéserpidine, corps pour lequel la propriété hypotensive subsiste seule.

([1]) E. BUNSTER et R. R. MEYER, *Anat. Rec.*, 57, 1933, p. 339.
([2]) Les produits étudiés ont été administrés en injection sous-cutanée dans le solvant réserpine.
([3]) L. VELLUZ et coll., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 673.
([4]) L. VELLUZ et coll., *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1746.
([5]) L. VELLUZ et coll., *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1905.

HÉMATOLOGIE. — *Modifications leucocytaires consécutives à l'injection intraveineuse de sulfate de protamine chez le Lapin.* Note de M. MAURICE PIETTE et Mme COLETTE PIETTE, présentée par M. René Fabre.

L'injection intraveineuse de protamine chez le Lapin se traduit, en dehors d'une leucopénie discrète suivie d'une leucocytose importante, par une chute significative du taux des granulocytes basophiles précèdant une réaction considérable en sens inverse. La basopénie est comparable à ce qui est observé avec les labrocytes, vis-à-vis desquels la protamine joue le rôle d'un libérateur d'histamine.

Dans une Note antérieure [1], nous avons rapporté l'effet de l'injection intraveineuse chez le Lapin d'un libérateur d'histamine à action rapide pour des doses de l'ordre du milligramme par kilogramme de poids corporel [2]. On pouvait se demander quelles seraient les réactions sanguines consécutives à l'administration d'un produit comme le sulfate de protamine, réputé pour être également un libérateur d'histamine, mais susceptible de diffuser et d'agir différemment par suite de la valeur plus élevée de son poids moléculaire.

Un travail récent d'Ardoino [3] publié alors que le nôtre était en cours envisage cette question sous l'angle des altérations cellulaires sanguines sous l'influence de protéines basiques, en dehors de la libération possible d'histamine. Il conduit à relever l'existence d'une leucopénie modique et transitoire et d'une chute des granulocytes basophiles, rapportées l'une et l'autre à des modifications de répartition des éléments circulants. Notre expérimentation a été conduite avec des doses que nous avions fixées au départ plus importantes; par ailleurs, nous avons examiné le sang très tôt après l'injection et plus fréquemment ensuite. Tout en vérifiant la leucopénie et la basopénie, nous apportons des faits nouveaux concernant les réactions de l'organisme consécutives à ces perturbations primitives.

Le protocole expérimental suivi est celui déjà décrit antérieurement [1]. Quant à la dose de sulfate de protamine, des essais préliminaires nous ont montré qu'elle devait être considérablement plus forte qu'avec le composé 48/80 pour s'avérer effective; nous l'avons fixée à 300 mg par kilogramme de poids corporel. Les résultats sont indiqués sous forme du rapport existant entre les chiffres de numération obtenus au moment de la réaction maximale et ceux du départ, c'est-à-dire avant l'injection.

Résultats. — 1° *Leucocytes totaux.* — Entre 5 et 20 mn après l'injection se produit une leucopénie légère (maximum : 0,63; moyenne : 0,85) due surtout à une chute du nombre absolu des granulocytes amphophiles (maximum : 0,40; moyenne : 0,78). Elle est suivie dans les 2 h d'une leucocytose qui s'avère, elle, considérable (maximum : 8,40; moyenne : 4,46) et hautement significative (degré de probabilité P compris entre 0,01 et 0,001) par comparaison avec des animaux témoins recevant une injection de soluté isotonique de chlorure de sodium. Cette leucocytose est due plus à une décharge de granulocytes amphophiles (moyenne : 8,22) que de lymphocytes (moyenne : 3,12). Ces perturbations hématologiques disparaissent en un temps variable (quelques heures à trois jours).

2° *Granulocytes basophiles.* — La chute du taux absolu, en général précoce (quelques minutes), ne montre jamais la brutalité constatée chez certains animaux recevant du composé 48/80, mais affecte tous les indi-

vidus (maximum : 0,19; moyenne : 0,51; déviation standard : 0,30; erreur standard : 0,09). Cette basopénie est suivie d'une réaction compensatrice parfois considérable, conduisant en quelques heures à des chiffres dépassant de très loin ceux du départ (maximum : 10,2; moyenne : 4,44; déviation standard : 2,88; erreur standard : 0,91). Le retour à la normale a lieu sensiblement dans les 48 h.

Discussion. — L'injection de sulfate de protamine à la dose indiquée se traduit donc par un abaissement moyen du taux des granulocytes basophiles sensiblement identique à celui observé avec 2 mg de composé 48/80, ceci dans des délais semblables, phénomène auquel nous ne nous attendions pas. Malgré cette similitude de réponse hématologique, il apparaît que les réactions organiques avec la protamine sont plus atténuées : la vasodilatation auriculaire est toujours plus faible et nous n'avons pas noté de choc important chez nos 10 animaux, même au moment où le taux de granulocytes basophiles est minimal. On serait donc tenté de mettre hors de cause l'histamine, dont on soupçonne le départ de ces cellules, si nous ne connaissions la résistance du lapin à ce composé, ou tout au moins aux produits susceptibles de le libérer dans l'organisme. Par ailleurs, si la basopénie survenant en même temps que la leucocytose permet de penser que le premier phénomène est bien spécifique, il faut remarquer que, pour une basopénie identique, la leucocytose et surtout la granulocytose amphophile sont beaucoup plus considérables après injection de protamine que de composé 48/80. Ces différences quantitatives, malgré leur importance, ne permettent cependant pas de dissocier les deux phénomènes étant donné notre manque de connaissances sur le mécanisme intime des leucocytoses provoquées. Enfin, les réactions obtenues avec les granulocytes basophiles, corroborées par l'existence dans le sang d'images de dégranulation après injection des deux produits, apportent un argument complémentaire aux vues selon lesquelles les granulocytes basophiles sont riches en histamine. Mais, à notre connaissance, le problème cytochimique de sa mise en évidence par une réaction spécifique n'a pas encore reçu, étant donné sa difficulté, de solution satisfaisante.

(1) M. Piette et Mme C. Piette, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1049.

(2) Polymère de condensation de la *p*-méthoxyphénéthyl-méthylamine avec l'aldéhyde formique (composé dit 48/80).

(3) A. L. Ardoino, *Rev. Hem.*, 13, 1958, p. 311.

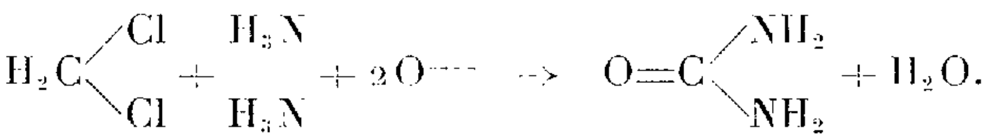
(*Laboratoire d'Hématologie, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Modalités de la radiosynthèse de l'urée.* Note de M. **Jean Loiseleur**, Mlles **Michèle Petit** et **Annie Clémentin**, transmise par M. Antoine Lacassagne.

La synthèse de l'urée par l'action des rayonnements ionisants sur un mélange de chlorure de méthylène et d'ammoniaque peut être effectuée avec un rendement satisfaisant, en solution méthylique ou en milieu hydroalcoolique. Faisant appel à l'oxygène activé par le rayonnement, la radiosynthèse diminue en présence de certains accepteurs d'oxygène.

Comme il a été signalé [1], un nouveau mode de synthèse de l'urée est obtenu par l'action de certains rayonnements (rayons X ou ultraviolets) sur une solution méthylique de chlorure de méthylène, d'ammoniaque et d'un catalyseur constitué par la *m*-phénylènediamine.

1. Cette radiosynthèse repose essentiellement sur l'activation de l'oxygène par le rayonnement



$$H_2C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H_3N\\ H_3N\end{matrix} + 2O \cdots \rightarrow O=C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Il en résulte que l'introduction d'un accepteur d'oxygène dans la solution irradiée diminue l'effet de l'irradiation. Voici le résultat obtenu par l'introduction d'hydroquinone dans le milieu irradié (tableau I) :

Tableau I.

Poids d'hydroquinone ajouté au milieu méthylique irradié (mg).	Poids d'urée radioformée (mg).
0	96,3
100	62,8
300	38,2
500	29,6

La résorcine conduit à un résultat analogue.

2. La radiosynthèse s'effectue encore, quand on introduit, dans le milieu irradié, de l'eau en quantité compatible avec la stabilité du chlorure de méthylène. Il est à noter que le poids d'urée radioformée diminue légèrement à mesure que la concentration de l'eau augmente dans le milieu irradié (tableau II) :

Tableau II.

CH_2Cl_2 (ml)	4	4	4	4
NH_4OH pure (ml)	0,25	0,25	0,25	0,25
m-phénylènediamine (mg)	150	150	150	150
CH_3OH (ml)	27	22	17	12
H_2O (ml)	5	10	15	20
Urée (mg)	116,8	113,1	108	106,9

Dans ces nouvelles conditions expérimentales, la présence de la *m*-phénylènediamine comme catalyseur est indispensable : en son absence, il n'apparaît aucune formation d'urée.

Dans ce milieu hydroalcoolique, la présence des accepteurs d'oxygène exerce un effet inhibiteur analogue à celui qu'elle manifeste en milieu organique (tableau III) :

TABLEAU III.

Poids d'hydroquinone ajouté au milieu hydroalcoolique irradié (mg).	Poids d'urée radioformée (mg).
100	77,6
250	47,5

Le rendement élevé obtenu, en l'absence d'accepteurs d'oxygène, dans cette radiosynthèse de l'urée, est à souligner.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1026.

GÉNÉTIQUE. — *Étude des chromosomes somatiques de neuf enfants mongoliens.* Note de M. **Jérôme Lejeune**, Mlle **Marthe Gautier** et M. **Raymond Turpin**, présentée par M. Léon Binet.

La culture de fibroblastes de neuf enfants mongoliens révèle la présence de 47 chromosomes, le chromosome surnuméraire étant un petit télocentrique. L'hypothèse du déterminisme chromosomique du mongolisme est envisagée.

Chez neuf enfants mongoliens l'étude des mitoses de fibroblastes en culture récente [1] nous a permis de constater régulièrement la présence de 47 chromosomes. Les observations faites dans ces neuf cas (cinq garçons et quatre filles) sont consignées dans le tableau ci-après.

Le nombre de cellules comptées dans chaque cas peut sembler relativement faible. Ceci tient au fait que seules ont été retenues dans ce tableau les images ne prêtant qu'à un minimum d'interprétation.

L'apparente variation du nombre chromosomique dans les cellules « douteuses », c'est-à-dire celles dont chaque chromosome ne peut être individualisé avec une absolue certitude est signalée par de nombreux auteurs [2]. Ce phénomène ne nous semble pas correspondre à une réalité cytologique, mais réflète simplement les difficultés d'une technique délicate.

Il nous semble donc logique de préférer un petit nombre de dénombrements absolument certains (cellules « parfaites » du tableau) à une accumulation d'observations douteuses dont la variance statistique ne dépend que de l'imprécision des observations.

L'analyse de la garniture chromosomique des cellules « parfaites »

révèle chez les garçons mongoliens la présence de 6 petits télocentriques (au lieu de 5 chez l'Homme normal) et chez les filles mongoliennes de 5 petits télocentriques (au lieu de 4 chez la Femme normale).

Les cellules « parfaites » d'individus non-mongoliens, ne présentant jamais ces caractéristiques ([1]), il nous semble légitime de conclure qu'il existe chez les mongoliens un petit chromosome télocentrique surnuméraire, rendant compte du chiffre anormal de 47.

Nombre de cellules examinées dans chaque cas.

		Cellules diploïdes						Cellules tétraploïdes			
		Cellules « douteuses ».			Cellules « parfaites ».			Cellules « parfaites ».			
	Nombre de chromosomes...	46.	47.	48.	46.	47.	48.	–	94.	–	–
Garçons.	Mg 1........	6	10	2	–	11	–	–	1	–	30
	Mg 2........	–	2	1	–	9	–	–	–	–	12
	Mg 3........	–	1	1	–	7	–	–	2	–	11
	Mg 4........	–	3	–	–	1	–	–	–	–	4
	Mg 5 (*).....	–	–	–	–	8	–	–	–	–	8
Filles.	Mg A........	1	6	1	–	5	–	–	–	–	13
	Mg B........	1	2	–	–	8	–	–	–	–	11
	Mg C........	1	2	1	–	4	–	–	–	–	8
	Mg D.......	1	1	2	–	4	–	–	–	–	8
		10	27	8		57			3		105

(*) Cet enfant est issu d'une grossesse gémellaire. Son cojumeau normal, examiné parallèlement possède 46 chromosomes dont 5 petits télocentriques.

Discussion. — Pour expliquer l'ensemble de ces observations, l'hypothèse de la non-disjonction lors de la méiose, d'une paire de petits télocentriques pourrait être envisagée. Comme on sait que chez la Drosophile la non-disjonction est fortement influencée par le vieillissement maternel, un tel mécanisme rendrait compte de l'accroissement de fréquence du mongolisme en fonction de l'âge avancé de la mère.

Il n'est cependant pas possible d'affirmer que le petit télocentrique surnuméraire soit certainement un chromosome normal et l'on ne peut écarter à l'heure actuelle la possibilité qu'il s'agisse d'un fragment résultant d'un autre type d'aberration.

(1) J. Lejeune, M. Gautier et R. Turpin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 602.

(2) P. A. Jacobs et J. A. Strong, *Nature*, 183, 1959, p. 302-303.

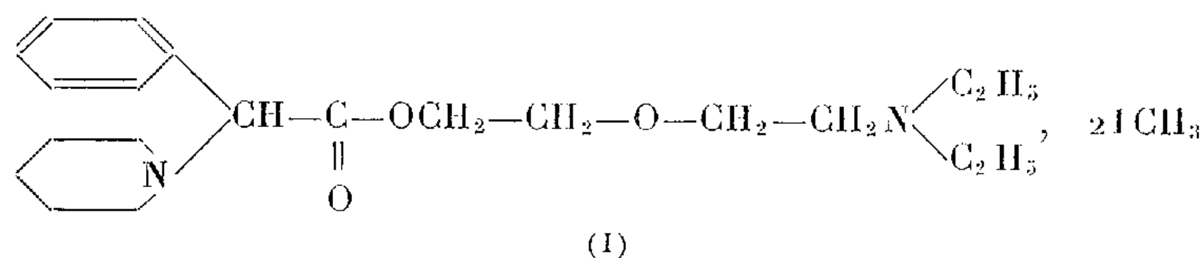
(Chaire d'Hygiène et Clinique 1re Enfance, Institut de Progénèse, Paris.)

PHARMACODYNAMIE. — *Étude pharmacologique d'un nouveau curarimimétique à action brève.* Note de MM. **Jean Cheymol**, **René Giudicelli**, **Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, présentée par M. Léon Binet.

Le bis-iodométhylate de l'α-phényl α-pipéridino-acétate de β-diéthylaminoéthoxyéthyle (L. D. $2480_{(I)}$) est un curarimimétique pur, non hypotenseur, à action immédiate et brève. Son index thérapeutique est environ dix fois plus favorable que celui de la *d*-tubocurarine.

Nous avons précédemment préparé un certain nombre de dichlorhydrates d'α-phényl α-tertioamino-acétates de β-tertioaminoéthoxyéthyle et étudié leurs propriétés spasmolytiques [1].

Les bis-iodométhylates correspondants sont doués de propriétés curarisantes. Le plus actif d'entre eux : le bis-iodométhylate de l'α-phényl α-pipéridino-acétate de β-diéthylaminoéthoxyéthyle (L. D. $2480_{(I)}$) (I) a fait l'objet d'une étude pharmacologique approfondie dont les résultats sont exposés dans cette Note.



(I)

1. Toxicité. — La dose léthale 50 (DL 50) du L. D. $2480_{(I)}$, administré en 1 mn à la souris blanche par injection intraveineuse, calculée selon Kaërber et Behrens est de 3,6 mg/kg. La mort des animaux se produit par arrêt respiratoire.

Dans les mêmes conditions expérimentales, la DL 50 de la *d*-tubocurarine est de 0,15 mg/kg.

2. Activité curarisante. — *a. Test de la chute de la tête du Lapin, selon la technique déjà décrite par J. Cheymol et E. Corteggiani* [2] *et par J. Cheymol* [3]. — On trouvera, dans le tableau ci-après, les résultats de l'étude comparative du L. D. $2480_{(I)}$ et de la *d*-tubocurarine.

	Action curarisante sur le Lapin.						Souris.	Index thérapeutique
	Doses (mg/kg) provoquant			Rapport des doses entraînant				
	Chute tête.	Arrêt respiratoire.	Arrêt cardiaque.	$\frac{\text{Arrêt resp.}}{\text{Chute tête}}$	$\frac{\text{Arrêt card.}}{\text{Chute tête}}$	$\frac{\text{Arrêt card.}}{\text{Arrêt resp.}}$	DL 50 I.V. (mg/kg).	(*).
L. D. $2480_{(I)}$......	0,31	1,42	1,79	4,5	5,7	1,2	3,6	0,086
d-tubocurarine....	0,12	0,4	0,5	3,3	4,1	1,2	0,15	0,8

(*) Nous admettons pour index thérapeutique le rapport

$$\frac{\text{dose (mg/kg) provoquant la chute de la tête chez le Lapin (voie I. V.)}}{\text{D. L. 50 Souris voie I. V.}}.$$

b. Préparation nerf sciatique-tibial antérieur du Lapin [5]. — La dose de L. D. $2480_{(I)}$, produisant la paralysie à 99 % du muscle tibial est comprise entre 400 et 600 μg/kg. On note en outre :

— une sensibilisation des animaux par répétition des injections;

— une curarisation s'installant rapidement et de durée relativement brève (intermédiaire entre celles de la succinyldicholine et de la *d*-tubocurarine);

— une addition des effets avec la *d*-tubocurarine (une curarisation faible est nettement augmentée par cette dernière);

— un antagonisme très net avec la néostigmine et l'édrophonium employés aux doses habituelles.

3. Mécanisme de l'action neuromusculaire. — Il a été déterminé :

a. Sur la préparation nerf sciatique-tibial antérieur et soléaire du Chat [5]. — Le L. D. $2480_{(I)}$ provoque la paralysie à 99 % du soléaire à une dose voisine de 700 μg/kg. L'effet est beaucoup plus marqué sur le soléaire que sur le tibial, et l'édrophonium s'oppose très nettement à la curarisation.

b. Sur le Poussin entier (*Buttle et Zaïmis*) [4]. — Des doses de L. D. $2480_{(I)}$, supérieures à 100 μg pour 100 g provoquent une paralysie instantanée flaccide avec symptômes d'asphyxie puis mort plus ou moins rapide (2 à 10 mn) suivant la dose.

A la dose de 100 μg pour 100 g, on observe une paralysie flasque instantanée sans la moindre trace de contracture et une gêne respiratoire très marquée; puis l'animal se remet sur pattes au bout de 7 mn et survit.

4. Action sur la pression artérielle. — Le L. D. $2480_{(I)}$, injecté au Chien par voie endoveineuse à la dose provoquant la chute de la tête chez le Lapin, produit une très légère et fugace élévation de la pression artérielle. Il en est de même chez le Chat après administration de la dose déterminant la paralysie subtotale du soléaire de cet animal.

En résumé, le dérivé L. D. $2480_{(I)}$ est doué de propriétés curarisantes et répond aux critères caractéristiques des curarimimétiques. En effet, il détermine une paralysie flasque chez le Poussin, donne lieu à une sensibilisation par répétition des injections, provoque une paralysie plus marquée sur le soléaire que sur le tibial du Chat, additionne ses effets à ceux de la *d*-tubocurarine et voit son action nettement antagonisée par la néostigmine et l'édrophonium.

Mais il se distingue de la *d*-tubocurarine par :

— son action plus immédiate et plus brève;

— ses effets vasculaires, jamais hypotenseurs, le plus souvent légèrement hypertenseurs;

— son index thérapeutique environ dix fois plus favorable.

(1) H. NAJER, P. CHABRIER et R. GIUDICELLI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 355.
(2) J. CHEYMOL et E. CORTEGGIANI, *Ann. Pharm. Fr.*, 7, 1949, p. 368-395.
(3) J. CHEYMOL, *Thérapie*, 12, 1957, p. 321-356.
(4) BUTTLE et ZAÏMIS, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1, 1949, p. 991-992.
(5) Animal anesthésié (Lapin : chloralose, 0,1 g/kg + mébubarbital 0,013 g/kg, voie I. V.; Chat : chloralose, 0,08 g/kg + mébubarbital 0,013 g/kg, voie I. V.), soumis à la respiration artificielle; nerf excité rythmiquement 6 fois par minute à l'aide d'un stimulateur électronique; injection du curarisant dans la veine jugulaire.

VIROLOGIE. — *Remarques sur quelques caractères du développement du virus de la poliomyélite.* Note de M. ANDRÉ LWOFF et Mme MARGUERITE LWOFF, présentée par M. Jacques Trefouël.

L'étude de l'effet de la température et du pH sur le développement du virus de la poliomyélite révèle des différences importantes entre les diverses souches. L'existence d'une corrélation entre la sensibilité à la température et la vitesse de multiplication est notée. Le problème des rapports entre les caractéristiques du développement viral et la virulence est discuté.

Le sort d'un animal de constitution génétique donnée, infecté par un virus, dépend de l'état physiologique de l'hôte et pour une « espèce » virale pathogène, de la virulence propre de la souche considérée. Nous avons envisagé l'hypothèse que la fièvre pouvait jouer un rôle dans l'évolution des infections virales (1) et attiré l'attention sur l'importance des réactions non spécifiques de l'hôte (2), (3) qui seules interviennent au début d'une infection. Il était important de connaître l'effet des facteurs non spécifiques sur la multiplication des diverses souches d'un même virus. Ces expériences ont pu être réalisées grâce à l'aide de la Fondation Nationale pour la Poliomyélite des États-Unis d'Amérique. L'examen des figures 1 et 2 révèle l'existence de différences considérables de la sensibilité du développement à la température et au pH. L'examen de la figure 3 révèle de plus l'existence d'une corrélation entre thermorésistance et vitesse de multiplication.

La virulence de certaines souches mises en œuvre est connue. La souche LS*c*2*ab* (le virus vaccin de type I d'Albert Sabin utilisé pour l'immunisation humaine) est dépourvue de neurovirulence pour le macaque (voie intracérébrale) et n'est pas pathogène pour l'homme (voie orale) (4). La souche Mahoney (type I) possède une neurovirulence marquée pour le singe et pour l'homme. La souche MEF_1 (type II) est neurovirulente pour la souris (injection intracérébrale).

La souche KP (type I Brunehilde isolé par Enders) est peu pathogène pour le singe par voie intracérébrale. Son variant KP 25° (obtenu par passage à 25°) dont l'état critique (*fig.* 1) correspond à une température de 38°,5 ne se multiplie pas à 39°. La température normale du macaque

étant voisine de 39°, le variant KP 25° ne saurait être pathogène pour cet animal. Reste la souche KP 41°, obtenue par passages répétés à 41°.

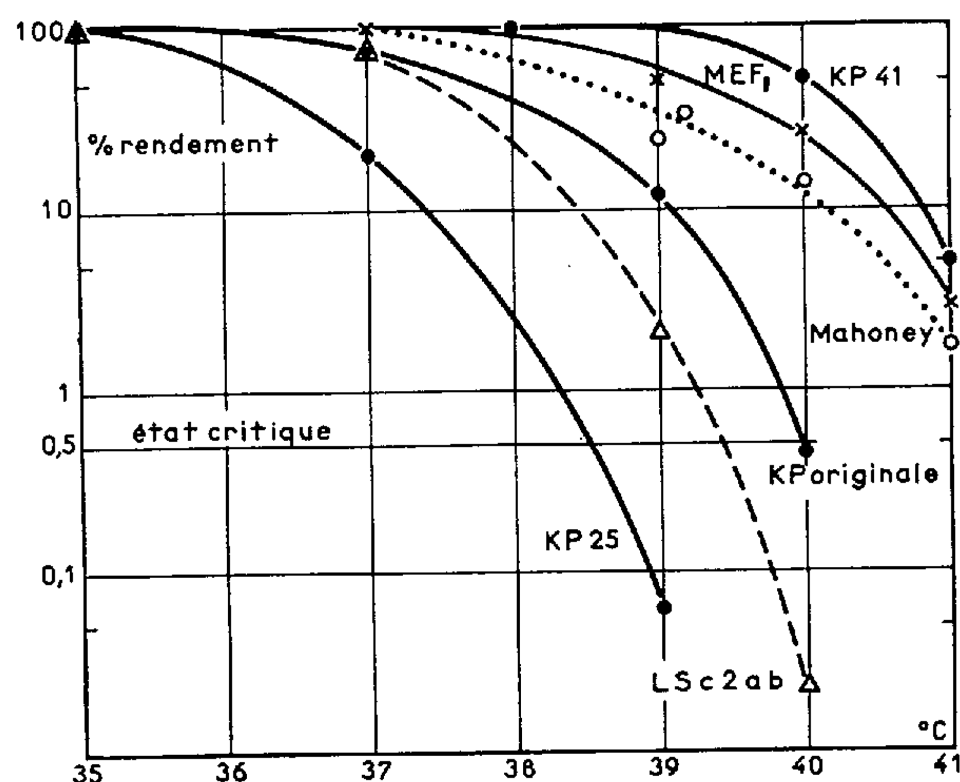


Fig. 1. — Influence de la température sur le développement de divers virus de la poliomyélite. Pour chacune des souches, la multiplication du virus dans des cellules en suspension (milieu à pH 7,3) a été suivie dans une expérience à cycle unique; le virus a été titré par la méthode de Dulbecco après broyage des cellules. Chacun des points correspond au maximum de production pour une température donnée.

L'état critique correspond à un rendement de 0,5 % pour lequel le nombre moyen de particules produites est égal au nombre de particules infectantes.

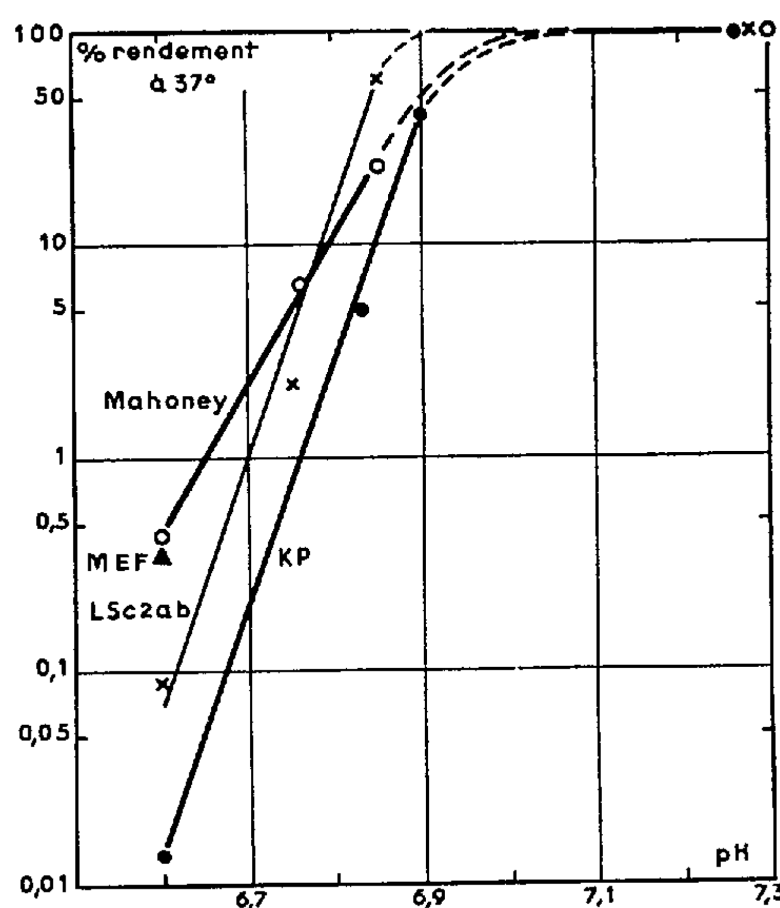


Fig. 2. — Influence du pH sur le développement du virus de la poliomyélite.

Mêmes conditions expérimentales que dans les expériences représentées sur la figure 1, mais on a fait varier la teneur en CO_3NaH et la pression partielle de CO_2.

Nous avons, avec Albert Sabin, entrepris l'étude systématique de la neurovirulence des variants « chauds » des souches peu ou pas pathogènes; les données seront publiées ultérieurement.

Le pouvoir de se fixer sur une cellule, d'y pénétrer et de s'y reproduire sont parmi les facteurs essentiels de la virulence. Il est donc évident que le pouvoir pathogène d'un virus, la propriété de se multiplier dans un organisme et d'y déclencher une maladie ne sauraient dépendre exclusivement de la sensibilité du développement viral à la température et au pH. Cependant, ces caractères, qui sont des variables génétiques indépendantes (2), en tant qu'ils gouvernent la multiplication d'un virus dans un animal avant l'apparition des anticorps, sont nécessairement parmi les composantes de la virulence et devraient faire partie intégrante de la description des souches virales en général et plus particulièrement de celles des virus vaccins vivants.

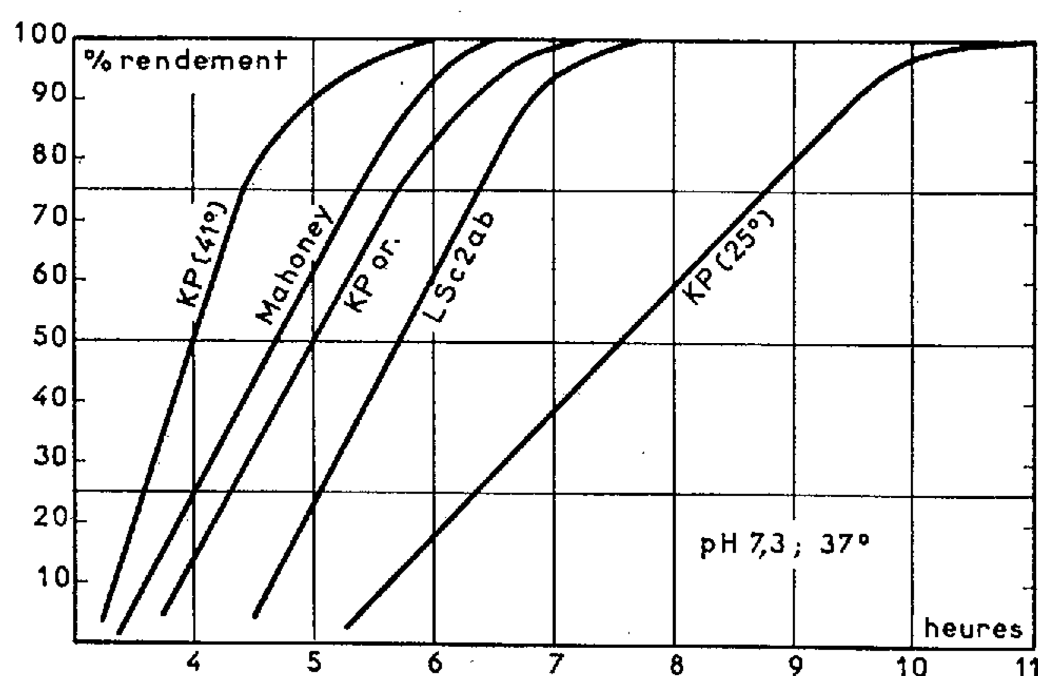


Fig. 3. — Vitesse de développement de diverses souches de virus de la poliomyélite.
Les courbes de développement à cycle unique réalisées dans les conditions décrites (*voir* légende de la figure 1) traduites en coordonnées normales, mettent en évidence les différences de la vitesse de multiplication de diverses souches.

L'existence d'une corrélation entre neurovirulence et sensibilité du développement au pH a été notée (5), (6). Nos expériences montrent l'importance de l'effet pH. Elles laissent entrevoir l'existence d'une corrélation entre sensibilité de développement à haute température et neurovirulence.

(1) A. et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.
(2) A. et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 154.
(3) A Lwoff, *The evolution of viral disease at the cellular level and in the organism*, *in* Squibb Centennial Lecture, 1959.
(4) A. B. Sabin, *Brit. Med. J.*, mars 1959 (sous presse).
(5) M. Vogt, R. Dulbecco et H. A. Wenner, *Virology*, 4, 1957, p. 141.
(6) A. B. Sabin, *Spec. Publ. N. Y. Acad. Sc.*, 5, 1957, p. 113-127.

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

La séance est levée à 16 h 5 mn.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1959.

(*Suite.*)

Extraits du *Bulletin de la Société entomologique de France*, 1937 : *A propos de Thaumatoxema Wasmanni* Breddin et Börner 1904. *Insecte diptère commensal des termites*, par Raymond Poisson, 1938. *Ulopella termiticola* nov. gen. n. sp., *type nouveau d'Ulopinæ commensal des Termites* [*Hem. Hom.* Jassidæ], par Raymond Poisson, 1940 : *Recherches sur les insectes termitophiles*. 1. *Une nouvelle espèce de* Termitodiscus [*Col.* Staphylinidæ] *et son éthologie*, par Pierre-P. Grassé, Raymond Poisson, 1943 : *Sur la synonymie de* Dollfusella minutissima *China* 1938 *et* Omania coleoptrata *Horvath* 1915 [*Hem.* Acanthiidæ], par Raymond et Ad. Poisson; 4 fasc. 26,5 cm.

Aperçu sur la faune des insectes hémiptères de la région de Wimereux, par Raymond Poisson. Paris, Les Presses universitaires de France, 1938; 1 fasc. 27 cm.

Mercierella enigmatica *Fauvel* 1923, par Raymond Poisson, in *La feuille des Naturalistes*, 1948, N. S. III; 1 feuille 25 cm.

A propos des Pennelles (crustacés copépodes) parasites de Germons. Pennella Germonia Pagei *nov. subsp.*, par Raymond Poisson, P. Razet, in *Ann. des Sc. Nat., zoologie*, 11e série, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Travaux de M. R. Poisson : *Biologie générale. — Les becs croisés* (Loxia) *du Musée d'histoire naturelle de Caen*, par L. Mercier, Raymond Poisson, in *Bulletin de la Société Linéenne de Normandie*, 7e série, t. VII, 1924; 1 feuillet 22,5 cm.

Extraits des *Comptes Rendus des séances de la Société de biologie*, t. XCIII, 1925 : *Nouvelles observations sur les Poules à becs croisés. Hérédité de la dystrophie*, par L. Mercier, Raymond Poisson. T. XCV, 1926 : *Observations rétrospectives sur le déterminisme des caractères sexuels secondaires chez les Gallinacées*, par L. Mercier, Raymond Poisson. T. CXXIX, 1938 : *Sur quelques modalités de la régénération des pattes et des ailes chez la larve du Doryphore* : Leptinotarsa decemlineata *Say* (*Coléoptère* chrysomelide), par Raymond Poisson, R. Patay. T. CXXXIIII, 1940 : *Sur la reproduction agame de* Myzus persicæ (*Sulz.*) (*Hémiptère phytophthire* Aphididæ) *en Bretagne*, par Raymond Poisson; 4 feuillets, 25,5 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société scientifique de Bretagne*. T. XVI, fasc. 3 et 4, 1939 : *A propos de la destruction des insectes parasites par des matières inertes* (1re note), par Raymond Poisson, R. Patay. T. XVII, fasc. 1 et 2, 1940 : *Sur un nouveau cas de mutation* mopse *chez un poisson Téléostéen* : Merlangus merlangus *L.*, par Raymond Poisson, Henri des Abbayes. T. XVIII, fasc. 1 et 2, 1941 : *Sur la biologie de* Myzoïdes (Myzus) persicæ (*Sulz.*). *A propos des plantes hôtes secondaires de cet*

Aphidien, par Raymond Poisson. T. XXV, 1950 : *Sur un cas d'albinisme chez le Hérisson commun* Erinaceus europæus europæus *L.*, par Raymond Poisson, R. Godet; 4 feuillets 24,5 cm.

Extraits du *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*. T. LXI, 1927 : *Adaptation de la langue chez les Poules à becs croisés*, par L. Mercier, Raymond Poisson. T. LXXVI, 1942 : *Contribution à la tératologie des insectes. Sur un individu anormal de* Myrmecina graminicola *Latreille* (*Hyménoptère Formicidé. Myrmiciné*), *porteur d'une patte surnuméraire à l'extrémité de l'abdomen*, par Raymond Poisson. Paris. Les Presses Universitaires de France; 2 fasc. 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société zoologique de France*. T. LIV, nº 4, 1929 : *Altération de certains caractères sexuels secondaires du mâle de* Pinnotheres pisum *L. parasité par un* entoniscien (Pinnotherion vermiforme *Giard et J. Bonnier*), par L. Mercier, Raymond Poisson. T. LXII, nº 7, 1937 : *l'appareil circulatoire* d'Icerya Purchasi *Mask.* (Coccidæ monophlebinæ), par Raymond Poisson, L. Mercier. Paris, Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

Sur la biologie de Geranomyia *unicolor Haliday*, par Raymond Poisson, in *Société entomologique de France, Livre du Centenaire*. Paris, Au siège de la Société, 1932; 1 fasc. 26,5 cm.

Quelques observations biologiques et morphologiques sur Ceresa bubalus *Fab. Insecte Hémiptère-Homoptère de la famille des Membracides, d'origine américaine*, par Raymond Poisson. Rennes, Imprimerie Oberthur, 1936; 1 fasc. 25 cm.

L'épithélium de l'intestin postérieur de la Nèpe cendrée : les cristalloïdes protéiques des noyaux et leur évolution, par Raymond Poisson. Paris, Librairie le Soudier, 1939; 1 fasc. 26 cm.

Contribution à l'étude du sang des Coccides : le sang de Pulvinoria mesembryanthemi *Vallot*, par Raymond Poisson, R. Pesson. Paris, Librairie le Soudier, 1939, 1 fasc. 26 cm.

L'aptérisme chez les insectes, par Raymond Poisson. Extrait de la *Revue scientifique*, 84e année, fasc. 10, 1946. Paris, Aux éditions de la Revue scientifique; 1 fasc. 31,5 cm.

La Mouche des fruits : Ceratitis capitata *Wied dans l'Ouest de la France*, par Raymond Poisson, Fr. Barbotin, in *La feuille des naturalistes*, 1956; 1 feuillet 25 cm.

Contribution à l'étude de l'essaimage des Corixidæ (*Hémiptères hétéroptères aquatiques*), par Raymond Poisson, Gaston Richard, Georgette Richard, in *Vie et milieu*, t. VIII, fasc. 3, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Extraits des *Mémoires de l'Institut scientifique de Madagascar*. Série A, T. I, fasc. 2, 1948 : *Contribution à l'étude des Hydrocorises de Madagascar* (Mission J. Millot, 1946). Série A, T. V, fasc. 1, 1951 : 2e note (Missions J. Millot, 1947-1948). Série E, T. 1, fasc. 1, 1952 : 3e note (Missions J. Millot et R. Paulian, 1949). Série E, T. VII, 1956 : 4e note (Heteroptera), par Raymond Poisson. Série E, T. VIII, 1957 : *Les hydrocorises de l'île de la Réunion*, par Raymond Poisson; 5 fasc. 27 cm.

Biologie des Hydrocorises (I). — Gerris (*Hemiptères-Hétéroptères*) *du Calvados. Polymorphisme chez gerris Lacustris L. et perte de la faculté du vol chez cette espèce*, par Raymond Poisson, *Congrès de Rouen, Assoc. franç. p. avanc. des sciences*, 1921; 1 fasc. 24 cm.

Quelques remarques sur la distribution géographique de certains hémiptères aquatiques, par RAYMOND POISSON, in *Compte rendu au Congrès de Liège*, 1924 *de l'Ass. franç. pour l'avanc. des sciences*. Paris, Secrétariat de l'Association; 1 fasc. 23 cm.

Extraits des *Comptes rendus des séances de la Société de Biologie*. T. LXXXVI, 1922 : *Sur l'appareil d'accrochage des ailes chez les Hémiptères aquatiques*, par RAYMOND POISSON. T. LXXXVII, 1922 : *Spermatogénèse chez* Plea minutissima *L.*, par RAYMOND POISSON. T. LXXXVIII, 1923 : *Persistance de la striation transversale dans les muscles non fonctionnels de certains Arthropodes*, par RAYMOND POISSON. T. XCII, 1925 : *Sur la persistance des muscles vibrateurs du vol chez un Hémiptère hétéroptère brachyptère* : Chorosoma schillingii *Schum.*, par RAYMOND POISSON. T. XCIV, 1926 : *Les éléments cytoplasmiques figurés et leur évolution au cours de la spermatogénèse chez* Notonecta maculata *Fab.* (*Hém.* Notonectidæ), par RAYMOND POISSON. T. XCIV, 1926 : *Sur la constitution du chondriome de l'appareil de Golgi et de l'idiosome dans les cellules sexuelles mâles de* Notonecta maculata *Fab.* (*Hémipt.* Notonectidæ), par RAYMOND POISSON. T. XCIX, 1928 : *Les composants cytoplasmiques des éléments germinaux males de l'Hémiptère-Hétéroptère* Velia currens (*Fab.*), par RAYMOND POISSON; 7 feuillets 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société entomologique de France*, 1922 : *Armature génitale et structure chitineuse du pénis dans le genre* Gerris (*Hém.* Hydrometridæ), par RAYMOND POISSON. 1922 : *Armature génitale et squelette chitineux de l'organe copulateur chez les Hémiptères aquatiques* (2e Note), par RAYMOND POISSON. 1925, n° 3 : *Sur la répartition géographique de deux Hémiptères* : I. Hæmatoloma (triecphora) dorsata (*Germ.*) [*Hom.* Cicadidæ] *nouveau pour la faune de Lorraine*. II. Gerris (Limnotrechus) asper. (*Fieb*) [*Heter* Gerridæ] *nouveau pour la faune normande*, par RAYMOND POISSON, 1925, n° 12 : *Notes fauniques*. II. *Hémiptères hétéroptères normands*, par RAYMOND POISSON. 1925, n° 16 : *Quelques hémiptères aquatiques des environs de Banyuls*, par RAYMOND POISSON. 1925; *Hémiptères aquatiques d'Asie Mineure recueillis par H. Gadeau de Kerville en* 1912. *Remarques sur les Notonectes*, par RAYMOND POISSON. 1927 : *Sur quelques hémiptères nouveaux pour la faune de France*, par RAYMOND POISSON et Mme A. POISSON. 1927 : Arctocorisa Kervillei, *espèce nouvelle de Corise d'Asie Mineure*, [*Hem.* Coriseidæ], par RAYMOND POISSON. 1928, n° 4 : *Sur quelques hémiptères aquatiques du Cameroun*, par RAYMOND POISSON. 1928, n° 6 : *Remarques sur deux Notonectes* [*Hem.* Notonectidæ] : Notonecta Pallidula *Poisson* (= N. Horvathi *Esaki*) *et* notonecta viridis meridionalis *Hutch.*, par RAYMOND POISSON. Paris, Au siège de la Société; 10 fasc. 23 cm.

Extraits du *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*, t. LVII, 1923, fasc. 1 : *Accouplement, ponte et éclosion chez les hémiptères aquatiques*, par RAYMOND POISSON. T. LVIII, 1924, fasc. 1 : *Contribution à l'étude des Hémiptères aquatiques*, par RAYMOND POISSON. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés, et Londres, Dulau; 2 fasc. 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société zoologique de France*. T. L, nos 2 et 3, 1925 : *Sur un processus particulier d'élimination des produits uriques chez certains hémiptères*, par RAYMOND POISSON. T. LII, n° 1, 1927 : *Sur une espèce nouvelle du* genre Arctocorisa *Wall.* (*Hémiptère hétéroptère* Corixidæ) Arctocorisa Roveri N. SP., par RAYMOND POISSON. T. LII, 1927 : *Notes sur deux* Corixidæ (*Hém. Hétéropt.*) Arctocorisa Carinata

(*C. Sahlb.*) *et* Neocorixa vermiculata (*Put.*). *Leur répartition géographique*, par Raymond Poisson. Paris, Au Siège de la Société; 3 fasc. 26 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société Linéenne de Normandie*, 7e série, t. VIII, 1925 : *Faune normande. Hémiptères-Hétéroptères des environs d'Alençon* (1re liste), par Raymond Poisson. 7e série, t. X, 1927 : *Une excursion zoologique au Mont Dol, Ille-et-Vilaine. Quelques mots sur la répartition géographique de* Chorosoma Schillingi (*Schill.*) (*Hémipt.* Coreidæ), par Raymond Poisson. *Hémiptères de Normandie* (*suite*), par Raymond Poisson et Mme A. Poisson; 3 fasc. 22,5 cm.

Extraits des *Archives de zoologie expérimentale et générale*. T. 65, fasc. 4, 1926 : L'Anisops producta *Fieb.* (*Hémipt.* Notonectidæ). *Observations sur son anatomie et sa biologie*, par Raymond Poisson. T. 66, fasc. 2, 1927 : *Recherches sur quelques processus observés dans les éléments sexuels jeunes de* Notonecta maculata *Fab.* (*Hémipt.* Notonectidæ), par Raymond Poisson. Paris, Librairie Le Soudier; 2 fasc. 26 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société d'histoire naturelle*, T. XVII, 1926 : *Hémiptères aquatiques nouveaux ou peu connus de l'Afrique du Nord*, par Raymond Poisson. T. XIX, 1928 : *Description d'un* Micronecta *nouveau* (Micronecta Algirica *n. sp.*) *de l'Afrique du Nord* (*Hemipt.* Micronectidæ), par Raymond Poisson. T. XX, 1929 : *Micronectes de l'Afrique du Nord* (*Hémipt.* Micronectidæ). 2e Note. Micronecta minuscula *n. sp.*, par Raymond Poisson. Alger, La Typo-Litho; 3 fasc. 24 cm.

Additional notes on the morphology of Stenocorixa protusa *Horvath* (Heteroptera Corixidæ), by Raymond Poisson, T. Jaczewski, in *Annales Musei zoologici Polonici*. T. VII, zesz 4, 1928. Warszawa, Nakladen Panstwowego muzueum zoologicznego, 1928; 1 fasc. 24 cm.

Hemiptera, par Raymond Poisson, in *Faune des Colonies françaises*. T. III; 1 fasc. 24,5 cm.

Résultats scientifiques de la Mission du Hoggar (1921). *Hémiptères aquatiques* (2 Notes), par Raymond Poisson; 2 fasc. 24,5 cm.

Sur un nouveau Notonecte africain des Montagnes du Hoggar, Notonecta meinertzhageni, *sp. n.* (*Hémipt.* Notonectidæ), par Raymond Poisson, in *Annales and Magazine of natural history*, sér. 10, vol. XIII, 1934; 1 feuillet 21,5 cm.

Les espèces françaises du genre Notonecta *et leurs principales formes affines paléarctiques*, par Raymond Poisson, in *Annales de la Société entomologique de France*, vol. CII, 1933; 1 fasc. 27 cm.

Biologie des Hydrocorises (II). — Extraits du *Bulletin de la Société entomologique de France*. T. XXXVIII, no 12, 1933 : *Notes sur les* Mesovelia *de la faune française* [*Hém.* Mesoveliidæ], par Raymond Poisson. 1939 : *Notes biogéographiques. Sur quelques* Corixidæ *du Caucase* [*Hém.* Heteroptera], par Raymond Poisson. *Hémiptères aquatiques africains : Mauritanie et région du Tchad*, par Raymond Poisson. *Quelques observations sur les* Sigara *du sous-genre* Parasigara *Poisson* 1935 [*Hém.* Corixidæ] *et description d'une nouvelle espèce africaine du genre* Hydrometra *Latr.* [*Hém.* Hydrometridæ], par Raymond Poisson. 1941 : *Hémiptères aquatiques du Cameroun* (*Mission Lepesme, Paulian et Villiers*, 1939), par Raymond Poisson. 1942 : *Description d'un* Microvelia *West. madécasse* : Microvelia Adrienneæ *n. sp.* [*Hém.* Veliidæ], par Raymond Poisson. 1945 : *Quelques Hémiptères aquatiques africains et malgaches*, par Raymond Poisson. Paris. Au siège de la Société; 7 fasc. 26 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société scientifique de Bretagne*. T. X, fasc. 1 et 2, 1933 : *Quelques observations sur la structure de l'œuf des insectes Hémiptères-Hétéroptères*, par Raymond Poisson. T. XI, fasc. 3 et 4, 1934 : *Hémiptères aquatiques des Balkans*, par Raymond Poisson. T. XIII, fasc. 1 et 2, 1936 : *Tableau synoptique des Corises de France (Hémiptères-Hétéroptères aquatiques) et de leurs principales formes affines paléarctiques*, par Raymond Poisson. T. XVII, fasc. 1 et 2, 1940 : *Sur quelques Hémiptères aquatiques des Collections du Musée royal d'histoire naturelle de Belgique* (2e Note), par Raymond Poisson. T. XVII, fasc. 3 et 4, 1940 : *Contribution à l'étude des* Gerris *de France et de l'Afrique du Nord (Hémiptères* Gerridæ), par Raymond Poisson; 5 fasc. 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société zoologique de France*. T. LIX, nº 1, 1934 : *Contribution à l'étude de la faune du Mozambique. Voyage de M. P. Lesne*, 1928-1929 (15e Note). *Hémiptères aquatiques*, par Raymond Poisson. T. LXVI, 1941 : *A propos du genre* Temnocoris *Montandon (Hémiptère.* Naucoridæ Laccocorinæ) *et description d'une espèce nouvelle. Quelques remarques sur le brachyptérisme*, par Raymond Poisson. Paris, Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

Extraits des *Archives de zoologie expérimentale et générale*. T. 77, fasc. 2, 1935 : *Les hémiptères aquatiques* (Sandaliorrhyncha) *de la faune française*, par Raymond Poisson. T. 78, fasc. 4, 1936 : *Les processus spermatogénétiques dans les éléments sexuels d'Hémiptères aquatiques*, par Raymond Poisson. Paris, Librairie Le Soudier; 2 fasc. 26 cm.

Extraits de la *Revue française d'entomologie*. T. II, fasc. 3, 1935 : *Les Notonectes du groupe* N. Lutea *Muller* (Hemiptera Notonectidæ), par Raymond Poisson. T. V, fasc. 3, 1938 : *Les Micronectes de la région malgache*, par Raymond Poisson. T. X, fasc. 3 et 4, 1944 : *Contribution à la connaissance des espèces africaines du genre* Hebrus *Curtis* 1833 [Hemiptera gymnocerata] (Missions Ch. Alluaud, R. Jeannel en Afrique orientale), par Raymond Poisson. 1947 : *Deux nouvelles espèces africaines d'Hydrocorises* (Hem.), par Raymond Poisson. T. XV, fasc. 3, 1948 : *Hydrocorises du Cameroun* (Mission J. Carayon, 1947), par Raymond Poisson; 5 fasc. 28 cm.

Mission scientifique de l'Omo. T. III, fasc. 26, 1936 : *Hemiptera. I. Aquatica*, par Raymond Poisson. Paris, Paul Lechevalier, 1935; 1 fasc. 27,5 cm.

Sur une nouvelle espèce africaine du genre Laccocoris (*Hémipt.* Cryptocer.), par Raymond Poisson, in *Livre Jubilaire de E. L. Bouvier*, Paris, 1936; 1 fasc. 29 cm.

Extraits des *Annales de la Société entomologique de France*, vol. CVI, 1937 : *Voyage de M. P.-P. Grassé en Afrique occidentale française.* Hemiptera aquatica, par Raymond Poisson. Vol. CVII, 1938 : *Les hémiptères aquatiques* Sandaliorrhyncha *de la faune française.* II. Micronectinæ. *Étude systématique et biologique, principales espèces paléarctiques,* par Raymond Poisson; 2 fasc. 27 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MARS 1959.

PRÉSIDENCE DE M. É.-G. BARRILLON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président annonce le décès, survenu à Grasse, Alpes-maritimes, le 11 mars 1959, de M. **Albert Thuloup**, Correspondant pour la Section de Mécanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Roger Brard**.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 1er avril au lieu du lundi 30 mars.

HYDRAULIQUE. — *Surpression à la base d'une chambre d'équilibre à étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Lors d'une fermeture instantanée, la plus forte surpression correspond, soit à l'instant initial, soit à l'instant où le plan d'eau atteint sa cote maximum. Discussion des divers cas possibles.

Considérons une cheminée d'équilibre à étranglement non déversante ou comportant un seuil déversant de cote a et de longueur pratiquement infinie.

La pression sous l'étranglement, lors de la première montée du plan d'eau consécutive à une fermeture totale instantanée du débit maximum a pour valeur

$$y = z + r_0 v^2, \tag{1}$$

avec

$$v^2 = \frac{1}{2(p_0 + r_0)^2} \left[1 - 2(p_0 + r_0) z + [2(p_0 + r_0) r_0 - 1] e^{-2(p_0 + z_0)(p_0 + z)} \right], \tag{2}$$

d'où

(3) $$y = \frac{1}{2(p_0+r_0)^2}\left[r_0 + 2(p_0+r_0)p_0 z + r_0[2(p_0+r_0)r_0 - 1]\, e^{-2(p_0+r_0)(p_0+z)}\right],$$

(4) $$\frac{dy}{dz} = \frac{1}{p_0+r_0}\left[p_0 - r_0[2(p_0+r_0)r_0 - 1]\, e^{-2(p_0+r_0)(p_0+z)}\right];$$

(5) $$\frac{d^2y}{dz^2} = 4r_0^2\left[p_0 - \frac{1-2r_0^2}{2r_0}\right] e^{-2(p_0+r_0)(p_0+z)}.$$

Cas I :

(6) $$p_0 < \frac{1-2r_0^2}{2r_0}.$$

Ceci correspond à la région (I) du premier quadrant du plan de coordonnées (p_0, r_0), région située au-dessous de la courbe C_1, d'équation

$$p_0 = \frac{1-2r_0^2}{2r_0}.$$

Dans cette région (I), la dérivée dy/dz est la somme de deux termes positifs et la pression y croît avec z, de la valeur initiale $r_0 - p_0$, correspondant à $z = -p_0$, à une valeur finale égale à z_m pour la cheminée non déversante et à

(7) $$y_a = a + r_0 v_a^2$$

pour la cheminée déversante, v_a étant obtenue en remplaçant z par a dans (2).

Cas II :

(8) $$p_0 > \frac{1-2r_0^2}{2r_0}.$$

Dans ce cas, qui correspond à la région du plan (p_0, r_0) située au-dessus de la courbe C_1, d^2y/dz^2 est positif, dy/dz croît et comme dy/dz s'annule pour

(9) $$z = z_p = -p_0 + \frac{1}{2(p_0+r_0)}\operatorname{Log}_e \frac{r_0}{p_0}[2(p_0+r_0)r_0 - 1],$$

la fonction y décroît pour $z < z_p$, passe par un minimum pour $z = z_p$, puis croît pour $z > z_p$.

Cas II-A :

(10) $$z_p < -p_0 < a \quad \text{ou} \quad z_m.$$

D'après (9) ce cas correspond à $r_0 < 1/\sqrt{2}$, c'est-à-dire à la portion II-A du plan (p_0, r_0) située entre la courbe C_1 et la droite C_2 d'équation $r_0 = 1/\sqrt{2}$.

Quand z varie de $-p_0$ à a ou z_m, la surpression y croît de $r_0 - p_0$ à y_a ou à z_m.

Pour $r_0 > 1/\sqrt{2}$, on a $z_p > -p_0$ et deux cas sont à distinguer.

CAS II-B :

(11) $$-p_0 < a \quad \text{ou} \quad z_m < z_p.$$

z_m est donnée par la racine $z = z_m$ de l'équation obtenue en annulant l'expression (2) de v^2, c'est-à-dire de la fonction décroissante de z :

$$f(z) = 1 - 2(p_0 + r_0)z + [2(p_0 + r_0)r_0 - 1]e^{-2(p_0+r_0)(p_0+z)}.$$

Pour avoir $z_m < z_p$, il faut donc avoir $f(z_p) < 0$ soit, tous calculs faits :

(12) $$z_p > \frac{1}{2r_0}$$

ou

(13) $$\text{Log}_e\frac{r_0}{p_0}[2(p_0+r_0)r_0 - 1] - \frac{1}{r_0}(p_0+r_0)(2p_0r_0+1) > 0.$$

On vérifie immédiatement que cette condition est réalisée dans la région II-B du plan, région située au-dessus de la courbe C_3 dont l'équation s'obtient en annulant le premier membre de l'inégalité (13).

Pour avoir $a < z_p$, il faut satisfaire à la condition

(14) $$\text{Log}_e\frac{r_0}{p_0}[2(p_0+r_0)r_0 - 1] - 2(p_0+r_0)(p_0+a) > 0$$

qui est vérifiée, pour une valeur donnée de a, dans la région du plan située au-dessus de la courbe C'_3 correspondante, d'équation obtenue en annulant le premier membre de l'inégalité (14).

Dans ce cas II-B, la surpression y décroît de $r_0 - p_0$, pour $z = -p_0$, à y_a ou z_m.

CAS II-C :

(15) $$-p_0 < z_p < a \quad \text{ou} \quad z_m$$

On se trouve dans la région du plan située au-dessous de la courbe C_3 ou de la courbe C'_3 correspondant au a considéré.

y décroît à partir de $r_0 - p_0$, passe par un minimum pour $z = z_p$, puis croît jusqu'à y_a ou z_m, et deux cas sont à distinguer.

Cas II-C-α :

(16) $$r_0 - p_0 > y_a \quad \text{ou} \quad z_m.$$

$r_0 - p_0$ sera supérieur à z_m si $f(r_0 - p_0)$ est négatif, condition qui s'écrit, tous calculs faits :

(17) $$1 + 2(p_0^2 - r_0^2) + [2(p_0+r_0)r_0 - 1]e^{-2(p_0+r_0)r_0} < 0.$$

Il en sera ainsi dans la région (II-C-α) du plan située entre la courbe C_3 et la courbe C_4 d'équation obtenue en annulant le premier membre de l'inégalité (17).

$r_0 - p_0$ sera supérieur à y_a si l'on a

$$(18)\quad a + p_0 - r_0 + \frac{r_0}{2(p_0+r_0)^2}\left[1 - 2(p_0+r_0)\,a + [2(p_0+r_0)\,r_0 - 1]\,e^{-2(p_0+r_0)(p_0+a)}\right] < 0.$$

Il en sera ainsi dans la région du plan comprise entre les courbes C'_3 et C'_4 correspondant au a considéré, l'équation des courbes C'_4 étant obtenue en annulant le premier membre de l'inégalité (18).

Cas II-C-β :

$$r_0 - p_0 < y_a \quad \text{ou} \quad z_m.$$

Il en sera ainsi dans les portions du plan situées entre C_2 et C_4, pour z_m, entre C_2 et la courbe C'_4 relative au a considéré pour y_a.

CONCLUSION. — La plus forte surpression est $r_0 - p_0$ au-dessus de la courbe C_4, pour une cheminée non déversante, ou au-dessus de la courbe C'_4 relative à la valeur considérée de a, pour une cheminée non déversante. La plus forte surpression est z_m ou y_a, au-dessous de ces mêmes courbes.

(*) Séance du 16 mars 1959.

TOXICOLOGIE. — *Recherches sur le métabolisme du baryum. Étude de la répartition du* ^{131}Ba *dans l'œuf de Poule embryonné.* Note (*) de MM. **René Fabre**, **René Truhaut**, **François Berrod** et **Marcel Girault**.

Dans une Note précédente (1), nous avons fait état des aspects paradoxaux de l'action exercée par le baryum sur l'embryon de poulet. Injecté dans le sac vitellin au 4e jour de l'incubation, ce cation ne provoque, en effet, qu'un léger retard de développement staturo-pondéral de l'embryon. L'effet est optimum pour des posologies de 100 μg. Paradoxalement, des doses plus élevées n'entraînent aucune accentuation du retard de développement.

Nous nous sommes donc attachés à étudier l'influence des doses mises en œuvre sur le taux de résorption du cation par l'embryon. Dans ce but, nous avons entrepris une série de recherches au moyen du ^{131}Ba utilisé comme traceur.

1. *Protocole opératoire.* — Nous avons conduit nos essais sur deux séries de six œufs embryonnés. Au 4e jour de l'incubation, une dose unique de radiobaryum, d'une activité de 0,2 μC, a été injectée dans le sac vitellin. Nous avons utilisé, pour les deux séries, un produit d'activité spécifique variable, de telle sorte que les quantités pondérales de baryum injectées étaient de 90 μg pour la 1re série et de 250 μg pour la 2e. Les œufs ont été ouverts au 20e jour de l'incubation, le sac vitellin et les embryons extraits,

séparés et pesés, et la radioactivité mesurée dans la coquille, le sac vitellin et les tissus embryonnaires.

Les échantillons ont été préparés de la façon suivante : la coquille a été dissoute dans l'acide nitrique pur et la totalité de la solution distribuée dans des tubes-portoirs en matière plastique. Le sac vitellin a été réparti dans des tubes semblables, sans minéralisation préalable. Les embryons ont été introduits séparément dans les portoirs. En revanche, le cerveau, le gésier, les intestins, le cœur et le foie de plusieurs embryons ont été rassemblés afin d'augmenter la sensibilité des mesures.

Le ^{131}Ba est émetteur d'un rayonnement λ d'énergie 0,494 MeV. C'est pourquoi nous avons utilisé pour nos mesures un scintillateur à cristal creux Harshaw, muni d'un dispositif de sélection d'amplitude. Les lectures, effectuées à nombre de coups constants, permettent d'obtenir une précision de l'ordre de 5 %. Par ailleurs, nous avons pu vérifier, sur des échantillons biologiques témoins, que l'autoabsorption du rayonnement était négligeable dans les conditions opératoires indiquées.

2. *Résultats.* — La faible radioactivité mise en œuvre a permis un développement satisfaisant des embryons qui présentaient une constitution normale et un développement comparable à celui d'embryons témoins, issus d'une série d'œufs incubés dans un autre local, de façon à éviter leur irradiation par ^{131}Ba utilisé dans l'expérience. Les résultats globaux obtenus dans le dosage du traceur sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Dose totale injectée (μg).					
	90.		150.		250.	
Quantités retrouvées / Matières examinées.	en % de la dose totale.	en μg.	en % de la dose totale.	en μg.	en % de la dose totale.	en μg.
Sac vitellin (totalité)	30	27	36	54	67	167
Embryon (totalité)	70	63	–	52,8	31,9	80
Coquille (totalité)	0,1	–	28,8	43,2	1,1	–

Quant aux analyses d'organes séparés, elles ont montré que le cœur, le cerveau, le foie et le gésier ne renfermaient que des traces négligeables de baryum et que le tissu musculaire, contrairement à ce que nous avions observé chez les Mammifères ([2]), ne retenait qu'une faible quantité du cation (moins de 1 μg/g).

En revanche, le toxique manifeste, ainsi que nous l'avions déjà observé chez les Mammifères ([2]), ([3]), une affinité remarquable pour le tissu osseux où sa concentration est comprise entre 19,1 et 33,5 μg chez les embryons inoculés avec une dose de 90 μg, et entre 20 et 25,8 μg chez ceux inoculés avec une dose de 250 μg. Si l'on considère les taux moyens trouvés

(27,1 μg pour la 1re série, 23,9 μg pour la 2e), on constate que la concentration en baryum du tissu osseux n'augmente pas en fonction de la quantité globale mise en jeu. Un tel phénomène n'est pas dû à une saturation du tissu osseux en baryum, au demeurant peu vraisemblable, mais à une rétention du métal dans le sac vitellin. En effet, pour une dose de 90 μg, les quantités retenues au 20e jour de l'incubation sont comprises entre 17 et 38 μg, le chiffre moyen de 27,1 μg représentant une rétention de l'ordre de 30 %. En revanche, les quantités de baryum retenues dans le sac vitellin des œufs inoculés avec 250 μg de baryum sont comprises entre 136 et 203 μg, le chiffre moyen de 167 μg représentant une rétention de l'ordre de 67 %. Ainsi, le taux de rétention dans le sac vitellin augmente avec les posologies mises en œuvre, à tel point que, chez deux des œufs traités avec 250 μg, la quantité absolue de cation résorbée par l'embryon était inférieure aux quantités absolues retrouvées dans certains des organismes embryonnaires de la première série, inoculés cependant avec la dose très inférieure de 90 μg.

Tout se passe donc comme si le baryum était bloqué dans le sac vitellin. A ce propos, il est permis de penser que ce cation forme des complexes insolubles avec certaines protéines et plus spécialement avec des mucoprotéines comportant des radicaux sulfonés (acide chondroitine-sulfurique) ou encore des composés soufrés, tels que la taurine. Nous espérons que l'étude biochimique des constituants du sac vitellin nous permettra d'éclaircir ce point.

Quoi qu'il en soit, la mise en évidence d'une répartition très inégale du baryum dans les diverses fractions de l'œuf de Poule embryonné tend à opposer ce cation bivalent au thallium thalleux dont les résultats de Barclay et coll. ont montré la grande diffusibilité au niveau du même matériel biologique, confirmant ainsi les observations faites par l'un de nous ([5]), ([6]) chez les Mammifères et les Rongeurs.

Ces constatations d'ordre analytique nous paraissent pouvoir expliquer, au moins partiellement, les différences dans l'intensité des effets biologiques exercés par les deux cations sur l'œuf de Poule embryonné. Le thallium provoque en effet des lésions d'achondroplasie, alors que le baryum ne provoque qu'un retard inconstant du développement staturo-pondéral, par suite de sa rétention dans le sac vitellin qui ne lui permet pas d'atteindre, au niveau des récepteurs embryonnaires, la concentration suffisante à la manifestation des effets toxiques.

Il nous paraît intéressant de mettre ces observations en parallèle avec les résultats de Morgan et coll. ([7]) et de Verne et Sannié ([8]) concernant l'action des cations métalliques sur les cultures de tissus *in vitro*. Alors que le baryum, de même d'ailleurs que le rubidium ou le cuivre bivalent, est toléré jusqu'à un seuil de concentration relativement élevé, d'autres

métaux, parmi lesquels figure le thallium, manifestent leurs effets inhibiteurs à partir de concentrations beaucoup plus faibles.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) R. FABRE, R. TRUHAUT, F. BERROD et M. GIRAULT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 770.
(2) F. BERROD, *Étude analytique et biologique de l'intoxication chronique par le baryum* (*Thèse Doctorat d'État, Pharmacie*, 1958, D. D. U., Paris).
(3) R. FABRE, R. TRUHAUT et F. BERROD, *Ann. Pharm. Fses*, 1959 (sous presse).
(4) R. BARCLAY, W. PEACOCK et M .L. KARNOFSKY, *Arch. Pharm. and Expt. Therap.*, 107, 1953, p. 178-187.
(5) R. TRUHAUT, *Recherches sur la toxicologie du thallium*, Institut National de Sécurité, Paris, 1958.
(6) R. TRUHAUT, *Ann. de Médecine légale*, 38, 1958, p. 189-239.
(7) J. MORGAN, H. MORTON, G. HEALY et R. PARKER, *Proc. of Soc. Expl. Biol. and Med.*, 78, 1951, p. 880-882.
(8) J. VERNE et C. SANNIE, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1246; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 15, 1933, p. 1022-1043 et 17, 1935, p. 678-689.

(*Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène industrielle de la Faculté de Pharmacie de Paris et Laboratoires de l'École Nationale de Médecine et de Pharmacie de Dijon.*)

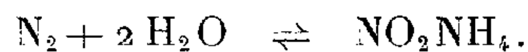
PHYSIQUE COSMIQUE. — *Activité aurorale et Albedo planétaire.* Note (*) de M. ALEXANDRE DAUVILLIER.

L'auteur montre que la variation undécennale de l'Albedo terrestre résulte vraisemblablement d'un équilibre entre la production d'un aérosol de nitrite d'ammonium par l'activité aurorale et sa destruction par l'effet thermique des fulgurations solaires.

1. Il est bien connu des observateurs d'aurores polaires qu'à la suite d'un orage auroral, le ciel acquiert une phosphorescence laiteuse et perd rapidement sa limpidité, en même temps que la Lune s'entoure d'un halo de 22°. Nous en avons observé nombre d'exemples au cours de deux hivernages à Sodankylä et Abisko, ainsi qu'au Scoresby-Sund, durant la seconde Année Polaire Internationale. On admettait que l'aurore était immédiatement suivie de la formation d'un voile de cirro stratus. Or la statistique montre que la base aurorale se place vers 90 km d'altitude, alors que les cirrus, en hiver et dans les régions polaires, ne culminent pas au-dessus de 6 à 7 km. Il paraît, d'autre part, invraisemblable qu'il y ait assez de vapeur d'eau à 90 km pour constituer des cirrus. Les nuages lumineux nocturnes de Ceralsky (1885), qui culminaient entre 75 et 83 km, ont suivi l'éruption du Krakatoa et ceux de Battandier (1893) sont plutôt attribués à des poussières cosmiques. Si les nuages nacrés sont constitués d'aiguilles de glace, ils marquent l'altitude maxima des cirrus entre 23 et 28 km.

Aussi pensons-nous que la « fumée » aurorale est constituée d'un aérosol

microcristallin identique à celui auquel est dû l'albedo élevé de Vénus où l'activité aurorale est très forte. Nous avons suggéré dans une précédente Note ([1]), que les nuages et la coloration de la planète étaient dus à des fumées blanc-jaunâtres de nitrite d'ammonium produites selon la réaction de Thénard



$$N_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons NO_2NH_4.$$

L'azote atomique actif est engendré par la foudre ou les radiations plus courtes que 1450 Å dissociant N_2. On connaît NO dans la haute atmosphère et le nitrite est le seul aérosol possible à partir des gaz de l'air. On peut s'en assurer en bombardant de l'azote humide par des rayons de Lenard. Quelques bandes de N_2^+ ont été décelées par Kozyrev ([2]) dans la lumière cendrée de Vénus. Les mesures de Newkirk ([3]) ont montré qu'elles étaient 80 fois plus intenses que la raie verte aurorale dans la luminescence nocturne terrestre.

Une incertitude subsiste cependant, du fait que les diamètres angulaires des halos lunaires auroraux n'ont pas été mesurés et que, ni la forme cristalline, ni l'indice de réfraction du nitrite ne sont connus. On ne sait s'il s'agit de halos de diffraction de Bishop.

Bien que l'ion $(H_2O)^+$ semble avoir été décelé par des fusées entre 170 et 250 km d'altitude, il est peu vraisemblable que la vapeur d'eau terrestre puisse s'élever jusqu'à l'ionosphère. Aussi pensons-nous que OH doit plutôt résulter de l'action de l'hydrogène atomique solaire interplanétaire capturé par la Terre. Nous montrerons dans une prochaine Note, comment cette capture rend également compte du sodium atmosphérique. L'azote atomique est connu dans le spectre auroral et dans la luminescence nocturne. Mais la nitrite peut se former directement à partir des atomes H, N et O, sans exiger la présence de OH, ni H_2O ($NO_2 + NH_4$). Massey et Bernal avaient déjà suggéré la formation de $(NH_4)^+$ sur Jupiter.

2. On pourrait penser que la couche diffusante responsable des arcs crépusculaires localisés par Esclangon, Bauer et Danjon, Wegener, vers 130 km, est due au nitrite engendré par la luminescence nocturne. Barber ([4]) étudiant la couleur, la brillance et la polarisation de la lumière diurne diffusée au zénith, a observé une corrélation avec l'activité solaire. On sait aussi qu'au-dessus de 35 km d'altitude, la brillance du ciel diurne cesse de décroître et conserve une valeur élevée jusqu'à 90 km. Cependant, les sondages crépusculaires zénithaux de Link et d'autres auteurs, ont montré qu'une telle couche n'était que sporadique. L'aérosol est distribué dans toute l'épaisseur de l'atmosphère. Il était considéré comme constitué de poussière cosmique. En fait, le nitrite formé dans la couche E est rapidement entraîné par la turbulence ionosphérique dans la basse atmosphère où il joue le rôle de noyaux de condensation pour la formation de cirrus,

qui suivent invariablement, après un retard de deux jours, les orages auroraux.

3. Si l'albedo constant et élevé de Vénus est bien dû à cet aérosol, c'est que l'activité aurorale y est assez forte pour y assurer une opacité complète et que la température de sa haute atmosphère demeure très basse, par suite de l'absence d'oxygène. Au contraire, la très mince couche d'aérosol contenue dans l'atmosphère terrestre, sera le résultat d'un équilibre entre sa vitesse de production par l'activité aurorale générale et sa vitesse de dissociation par effet thermique. Le nitrite s'accumule tant que sa température demeure inférieure à + 40° C, limite au-delà de laquelle il se dissocie. Or l'ionosphère est échauffée par l'intense radiation chromosphérique HLα qui pénètre jusqu'à 75 km d'altitude et qui varie considérablement en intensité selon l'activité solaire. Si la température moyenne à 110 km est de — 40° C, il n'est pas exclu qu'elle puisse atteindre, momentanément, + 40° C lors des fulgurations solaires en période de maximum. Selon l'importance respective de ces deux effets antagonistes, on observera un parallélisme ou un antiparallélisme entre l'Albedo de la Terre et l'activité solaire.

4. Les variations d'Albedo de la Terre sont maintenant connues grâce aux mesures inaugurées par Danjon et Rougier, poursuivies par Dubois et portant sur la brillance de la lumière cendrée lunaire. Au cours de 1400 observations effectuées depuis 1940, Dubois ([5]) a trouvé que cette brillance montrait un antiparallélisme marqué avec l'activité solaire. Une telle statistique efface les variations de nature météorologique. La couche diffusante est moindre durant les maxima d'activité, par suite de la prépondérance de l'effet destructeur de HLα sur le nitrite. Au contraire, celui-ci s'accumule durant les minima de l'activité. En outre, la couche diffusante doit présenter une variation annuelle, sa production étant maxima aux équinoxes.

Tous les phénomènes dans lesquels intervient l'absorption atmosphérique sont intéressés par cet aérosol. C'est le cas de l'ombre crépusculaire de la Terre. C'est aussi celui des éclipses de Lune. Une statistique portant sur la brillance et la couleur de 70 éclipses de Lune (1583-1923) avait montré à Danjon en 1920, un antiparallélisme avec l'activité solaire. Cependant, l'éclipse de Lune ([6]) est un phénomène beaucoup plus complexe que la brillance de la lumière cendrée, faisant intervenir la transmission de la lumière par la plus grande partie de l'atmosphère, compliqué par l'ozone et les cendres volcaniques (1884, 1885, 1902, 1903, 1913), trop rare, et ne faisant l'objet de mesures précises que depuis quelques décades, si bien qu'il est moins probant que l'observation de l'Albedo terrestre.

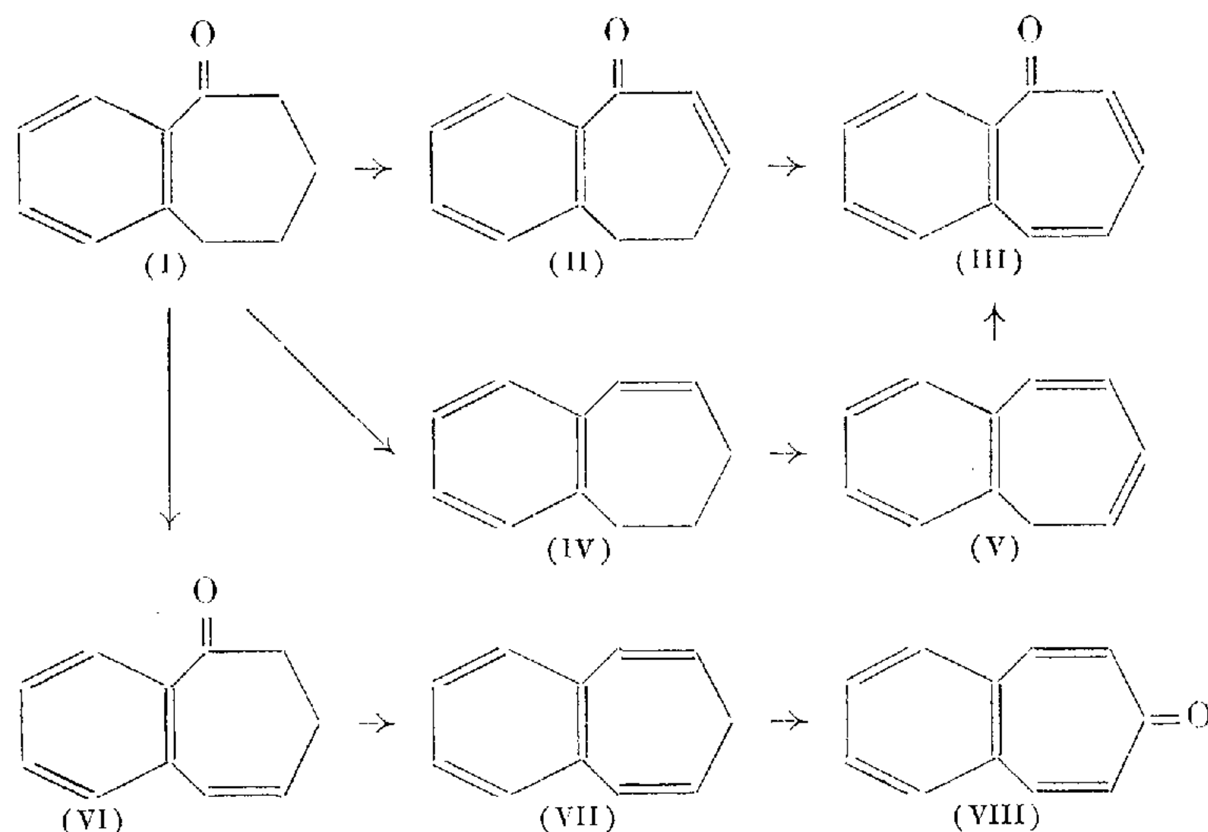
(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1257.
(2) N. A. Kozirev, *Izv. Krym. Astr. Obs.*, 12, 1954, p. 169.
(3) G. Newkirk, *Planetary and Space Science*, 1, 1959, p. 32-36.
(4) D. R. Barber, *J. Atm. Ter. Phys.*, 7, 1955, p. 170.
(5) J. Dubois, *Astr.*, 69, 1955, p. 242.
(6) F. Link, *Die Mondfinsternisse*, un vol., 127 pages, Akad. Verlagsges, Leipzig, 1956.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'aromatisation sur la benzosubérone.* Note (*) de MM. **Max Mousseron**, **Henri Christol**, Mlle **Françoise Plénat** et Mme **Yvonne Delhoste**.

A partir de la benzosubérone, on a préparé le benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 et le benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6 et, par leur intermédiaire, les benzo-2.3 et benzo-4.5 tropones. Les mêmes réactions appliquées à la tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cyclohepténone-3 ne permettent pas l'obtention des dibenzocycloheptatriènes et dibenzotropones.

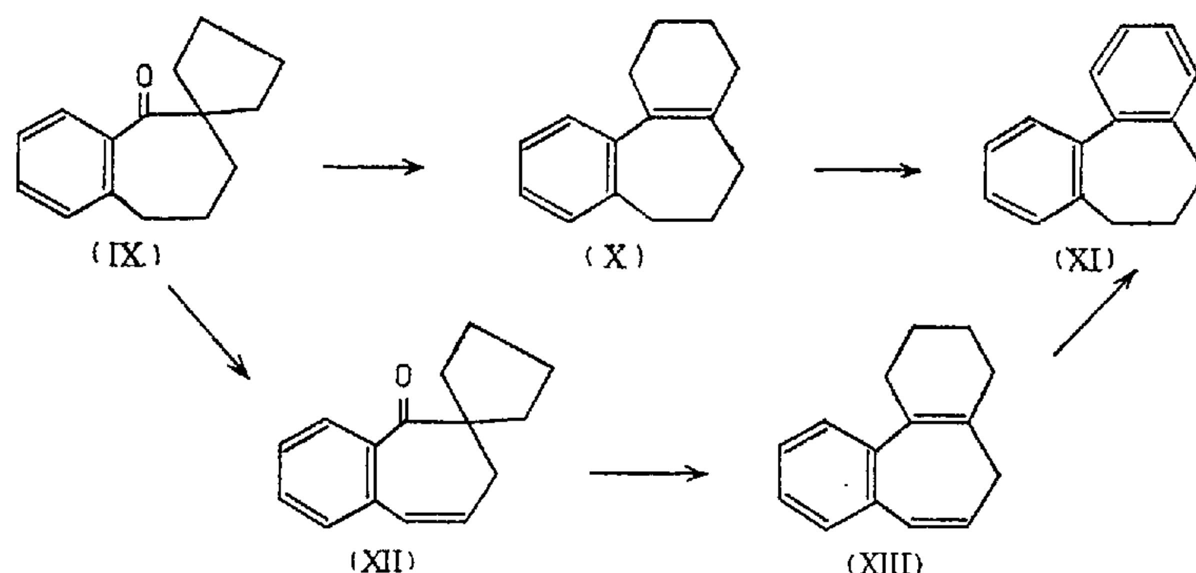
La benzosubérone (I), traitée par le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone, puis par la collidine, donne la benzo-1.2 cycloheptadiène-1.4 one-3 (II) (1) $É_{15}$ 150-155°; λ_{max}^{alc} 239 et (267) mμ, log ε 3,94 et (3,725); ν(C=O) 6,08 μ; DNP F 218° (benzène) $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 382 mμ. La cétone (II) conduit, par action successive du N-bromosuccinimide (NBS) et de la collidine, à la benzo-2.3 tropone (III) isolée par chromatographie sur alumine; λ_{max}^{alc} 228, 310, 322 et 341 mμ, log ε 4,46, 3,85, 3,90 et 3,70; infrarouge (CCl_4) dans la région de 6 μ : 6,10, 6,22 et 6,29 μ [*cf.* (2)]; DNP F 230° (benzène). Littérature F 230° (3), 231° (4); picrate F 116° (alcool). Littérature F 117° (3), 115-116° (4).



On retrouve encore la benzo-2.3 tropone (III) en partant du benzo-1.2 cycloheptadiène-1.3 (IV) (λ_{max}^{alc} 253 mμ, log ε 4,145) obtenu par action de

l'hydrure d'aluminium-lithium sur la benzosubérone et déshydratation de l'alcool (F 100-101°) par le bisulfate de potassium. Le carbure (IV), $É_{18}$ 120°, traité par le NBS puis la collidine, conduit au benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.5 (V) $É_{15}$ 116°, λ_{max}^{alc} 273 mμ, log ε 3,83, tout récemment décrit par Wittig, Eggers et Duffner ([5]), le spectre infrarouge de ce carbure étant absolument identique à celui que donnent les auteurs allemands. Par oxydation au moyen de l'anhydride sélénieux dans le xylène, on passe du carbure (V) à la benzo-2.3 tropone (III).

La benzo-4.5 tropone (VIII) a été ensuite synthétisée selon une voie identique. Par action du NBS puis de la collidine sur la benzosubérone, on obtient la benzo-1.2 cycloheptadiène-1.6 one-3 (VI) $É_{13}$ 146-150°; λ_{max}^{alc} 232, 238, (266) et 321 mμ, log ε 4,6, 4,625, (3,575) et 3,26 [*cf.* ([1]) et ([6])]; ν (C=O) 5,96 μ; DNP F 223° (benzène) λ_{max}^{alc} 376 mμ, log ε 4,42. Littérature F 223-224° ([1]). La cétone (VI) est réduite par l'hydrure d'aluminium-lithium et l'alcool ainsi obtenu, déshydraté par le bisulfate de potassium, conduit au benzo-1.2 cycloheptatriène-1.3.6, $É_{14}$ 115°; λ_{max}^{alc} 228 et (254) mμ, log ε 4,51 et (3,935) dont le spectre infrarouge coïncide avec celui que donnent Wittig et coll. ([5]). Par oxydation sélénieuse, on obtient un mélange de trois produits carbonylés; la séparation de ces composés, réalisée par chromatographie sur alumine, permet d'isoler la benzo-4.5 tropone (VIII) qui est prépondérante dans le mélange, infrarouge 6,10 et 6,27 μ [*cf.* ([7])]. Les autres composés sont actuellement à l'étude.



Les mêmes réactions ont été réalisées à partir de la tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cyclohepténone-3 (IX). Cette cétone est préparée par dialcoylation de la benzosubérone par le dibromo-1.4 butane en présence de tertiobutylate de potassium selon la technique générale précédemment donnée ([8]) $É_{0,5}$ 145°; λ_{max}^{alc} 243, 279 et 316 mμ, log ε 3,57, 2,98 et 2,28; ν(C=O) 5,96 μ; DNP F 165° (alcool) $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 371 mμ; (calculé %, N 14,2; trouvé %, 14,05). Par réduction au moyen de l'hydrure d'aluminium-lithium et déshydratation par le bisulfate de potassium du produit ainsi obtenu, la cétone (IX) conduit au benzo-1.2 cyclohexéno-3.4 cycloheptadiène-1.3 (X) $É_{0,5}$ 124°;

λ_{max}^{alc} 253 mμ, log ε 3,865. Ce carbure, déshydrogéné par Pd/C 10 % à 320° pendant 3 h, donne le dibenzo-1.2-3.4 cycloheptadiène-1.3 (XI) $\acute{E}_{0,5}$ 125°; F 55° (éther de pétrole) (calculé %, C 92,74; H 7,22; trouvé %, C 92,85; H 7,08). Littérature F 39,8-40°,8 (9); dimorphe F 40 et 55° (10); λ_{max}^{alc} 247 mμ, log ε 4,15 (9), (11).

La cétone (IX) a été traitée par le brome puis par la collidine menant ainsi à la tétraméthylène-4.4 benzo-1.2 cycloheptadiène-1.6 one-3 (XII) $\acute{E}_{0,5}$ 145°; λ_{max}^{alc} (232), 238, (268) et 316 mμ, log ε (4,56), 4,59, (3,60) et 3,315; ν (C=O) 5,96 μ. Après réduction et déshydratation, on isole le benzo-1.2 cyclohexéno-3.4 cycloheptatriène-1.3.6 (XIII) $\acute{E}_{0,5}$ 125° dont le spectre d'absorption ultraviolet [λ_{max}^{alc} 228 et (254) mμ, log ε 4,23 et (3,925)] est comparable à celui du carbure (VII) possédant la même structure.

La déshydrogénation de (XIII) par le Pd/C 10 % à 320° donne le dibenzo-1.2-3.4 cycloheptadiène-1.3 (XI) F 55° et non le carbure cycloheptatriénique correspondant. On connaît au moins un autre exemple de dérivé cycloheptatriénique perdant ainsi une double liaison au profit d'un autre cycle de la molécule au cours d'une réaction de déshydrogénation (11). Le dibenzocycloheptadiène (XI) n'a pu être oxydé par l'anhydride sélénieux; il ne réagit pas non plus avec le NBS. Ainsi les réactions qui permettent de passer de la benzosubérone aux benzo-2.3 et benzo-4.5 tropones ne peuvent être répétées sur la cétone spiranique (IX).

Signalons enfin qu'il est possible de préparer des β.γ-benzotropolones par oxydation des benzo-1.2 cycloheptadiènes-1.3 au moyen de l'anhydride sélénieux, cette étude doit paraître dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) S. Julia et Y. Bonnet, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1340.
(2) D. Meuche, H. Stauss et E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 2220.
(3) G. L. Buchanan et D. R. Lockhart, *Chem. Ind.*, 1958, p. 391.
(4) H. H. Renhard, G. di Modica, W. Simon, E. Heilbronner et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 957.
(5) *Ann. Chem.*, 619, 1958, p. 10.
(6) E. E. Van Tamelen, J. Mc Nary et F. A. Lornitzo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1231.
(7) G. P. Scott et D. S. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 240.
(8) M. Mousseron, R. Jacquier et H. Christol, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 346.
(9) A. C. Cope et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1012.
(10) H. Rapoport et A. R. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1774.
(11) E. D. Bergmann et J. Klein, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 512.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.*)

En présentant à l'Académie la Carte géologique au 1/500 000e du Maroc dont la dernière des six feuilles vient de sortir de presse, M. **Paul Fallot**

s'exprime en ces termes :

Due entièrement au géologue exceptionnel qu'est M. GEORGES CHOUBERT, cette Carte a nécessité treize ans d'un labeur acharné.

Pour la situer dans l'effort scientifique français en Afrique je crois utile de donner quelques éclaircissements.

Le Maroc a une superficie supérieure à celle de la France. La première feuille de la carte géologique de reconnaissance au 1/200 000e fut publiée en 1926, il n'y a que 33 ans. M. Choubert, au Maroc depuis 1936 et Chef du Service de la Carte géologique depuis 1954, entreprit la carte au 1/500 000e en 1946. Il poursuivit ce labeur malgré 18 mois de grave maladie, seul pour les quatre premières feuilles, avec, pour les deux dernières (Marrakech, Ouarzazat) la collaboration de l'excellent géologue qu'est Mlle Faure-Muret.

La méthode adoptée explique à la fois la lenteur relative et la rare qualité de l'œuvre.

1° Du fait de la disparité des levers intégrés dans ce document, il fallut non seulement les raccorder, mais les vérifier sur place, assurer leur coordination, combler les lacunes, moderniser beaucoup de cartes de reconnaissance publiées depuis 1926. L'auteur assura ces travaux en d'innombrables missions sur le terrain avec les géologues du Service dont les noms figurent dans la légende.

Tous les documents ainsi révisés furent retranscrits au 1/200 000e par M. Choubert lui-même. Je souligne qu'il s'agit de 80 coupures à cette échelle. Ce sont ces minutes qui furent reportées sur le fond au 1/500 000e.

2° A la longue patience nécessaire pour faire naître de rien une carte géologique à cette échelle, s'ajoutèrent des difficultés topographiques. L'ancien service géographique de l'Armée avait publié avant la guerre une carte au 1/500 000e très approximative. Il fallut en refaire les fonds, et comme l'Institut géographique National n'avait ni le temps ni les crédits pour s'y consacrer, ce fut le Service géologique qui dut effectuer, d'accord avec le Général Hurault, les longues réfections nécessaires, ainsi que la légende en fait foi.

Pendant que M. Choubert poursuivait ces travaux d'une épuisante minutie, je le pressais, en tant que Conseiller scientifique, de considérer qu'une carte à cette échelle est en somme une carte murale, schématique et qu'il valait mieux en donner rapidement une première édition, les perfectionnements devant être apportés aux éditions suivantes.

Avec une ténacité qui n'a d'égale que sa conscience scientifique, M. Choubert poursuivit silencieusement son œuvre, dont le degré de précision équivaut à celui d'une carte au 1/200 000e. Il eut doublement raison contre moi, car, aujourd'hui la qualité de cette carte dispense les Sociétés de prospection de dresser des cartes de reconnaissance et leur permet de passer d'emblée à leurs recherches.

Quant aux éditions futures que j'évoquais, le cours de l'histoire les remet à longtemps. Et d'ici là le Maroc possédera la carte au 1/500 000e la meilleure d'Afrique et peut-être du monde, pour le meilleur prestige de la France.

Il le doit entièrement au mérite scientifique, à l'acharnement passionné du remarquable géologue qu'est M. Georges Choubert.

DÉSIGNATIONS.

M. **Léon Binet** est désigné pour représenter l'Académie à la XXIe session de l'**Office International de Documentation de Médecine et de Pharmacie militaires**, qui se tiendra à Paris, du 1er au 5 avril 1959.

CORRESPONDANCE.

MM. **Yves Le Grand**, **René Lucas** et **Alfred Kastler** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Physique, par la mort de M. *Eugène Darmois*.

M. **Robert Mazet** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

L'Académie est informée

— de la **Conférence internationale des arts chimiques**, des **Journées européennes de génie chimique**, de la **Journée européenne de la corrosion et des Journées techniques de Paris**, qui auront lieu à Paris, du 17 au 29 juin 1959;

— de la **Deuxième Conférence internationale sur l'électronique médicale**, qui aura lieu à Paris, du 24 au 27 juin 1959;

— de l'« **International symposium on fluorine chemistry** » qui se tiendra à l'Université de Birmingham, du 14 au 17 juillet 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'Œuvre scientifique de Gustave-Adolphe Hirn* (1815-1890), par Alfred Kastler.

2° *Charles Scott Sherrington*, 1857-1952, Memories by C. E. R. Sherrington.

3° *Raoul Dautry. An Appreciation* by C. E. R. SHERRINGTON.

4° ALBERT MESSIAH. *Mécanique quantique.* Tome I.

5° CARL LINNAEUS. *Species Plantarum.* A facsimile of the first edition 1753. Volume II, with an appendix by J. L. HELLER and W. T. STEARN.

6° Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti. *Rudzer Boskovic.* Grada knjiga II.

7° id. ZLATKO PAVLETIC. *Prodromus flore briofita Jugoslavije.*

8° id. FRANJO KOGOJ. *Spolne bolesti, njihova etiologija, staticka i dinamicka simptomatologija, terapija i socijalno-medicinsko znacenje.*

9° id. IVO BABIC, MARCEL DELAK, DAVOR MIKACIC. *Nametnici i nametnicke bolesti domace peradi.*

10° id. RADOVAN VERNIC. *Diskussion der sundmanschen lösung des dreikörperproblems.*

11° MIRKO DRAZEN GRMEK. *Hrvatska medicinska bibliografija* (*Bibliographia medica croatica. Descriptio librorum articulorumque de humana, veterinaria medicina pharmaceuticeque spectantium ad Croatiam*). Pars I : Libri. Fasciculus I : 1470-1875.

12° *University of Queensland Papers. Department of Dentistry.* Volume I. N° 1.

Il signale également trois séries de feuillets multicopiés :

Institut français d'Afrique Noire. Protection de la Nature. *Une réalité permanente : La Nature,* par P. L. DEKEYSER. — *Faut-il protéger la Panthère ? — Vers une destruction accélérée de la Savane Soudanaise,* par PAUL JÆGER.

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés des sous-modules tertiaires d'un module sur un anneau non nécessairement commutatif.* Note (*) de M. **JACQUES FORT**, présentée par M. Henri Villat.

La présente étude a pour objet d'étendre au cas des sous-modules, quelques-uns des résultats obtenus par MM. Lesieur et Croisot pour les idéaux d'un anneau [1].

U désigne un $\mathcal{S}$-module à gauche sur l'anneau $\mathcal{S}$ non nécessairement commutatif, avec ou sans élément unité. (x) représente le sous-module engendré par x, et $\alpha\mathcal{S}^*x$ représente la réunion de $\alpha\mathcal{S}x$ et de $\{\alpha x\}$. Rappelons les définitions fondamentales données dans [1] :

Définition 1. — Soit M un sous-module quelconque de U. Les éléments α de $\mathcal{S}$ vérifiant la condition

$$b \notin M \Rightarrow \text{il existe } x \in (b), \text{ tel que } x \notin M \text{ et } \alpha\mathcal{S}^*x \subseteq M$$

forment un idéal bilatère $\mathcal{R}$ (M) de $\mathcal{S}$, appelé *radical tertiaire* du sous-module M.

Définition 2. — On dit qu'un sous-module T est *tertiaire* lorsqu'il vérifie la propriété suivante : $\alpha\mathcal{S}^{\star} b \subseteq T$, $b \notin T \Rightarrow \alpha \in \mathcal{R}(T)$; on dit aussi que T est $\mathcal{R}$-tertiaire.

En l'absence de conditions de chaîne (sur les idéaux de $\mathcal{S}$ ou sur les sous-modules de U), on montre comme dans ([1]), le théorème de transfert suivant :

Théorème 1. — T *étant sous-module* $\mathcal{R}$*-tertiaire de* U *et* x *un élément de* U, *si l'on a* $\mathcal{S}x \nsubseteq T$, *l'idéal à gauche* $T^{\cdot}.x$ *est* $\mathcal{R}$*-tertiaire dans* $\mathcal{S}$, $T^{\cdot}.x$ étant l'ensemble des éléments ξ de $\mathcal{S}$ tels que $\xi x \in T$.

On impose ensuite *la condition* ($D^{\star}$) *de chaîne descendante pour les idéaux à gauche de* $\mathcal{S}$. Si $\mathcal{S}$ possède, en outre, un élément unité, ($D^{\star}$) entraîne la condition de chaîne ascendante pour les idéaux bilatères de $\mathcal{S}$, puisque tout anneau artinien avec élément unité est nœthérien [*cf.* ([2])], les conditions portant sur $\mathcal{S}$ sont alors celles de ([1]).

En l'absence d'élément unité, la seule condition ($D^{\star}$) permet de montrer :

Théorème 2. — *Si* $\mathcal{S}$ *vérifie* ($D^{\star}$), *le radical tertiaire d'un sous-module tertiaire* $T \neq U$ *est un résiduel à gauche propre premier de* T [*cf.* ([3])].

Définition 3 [*cf.* ([1])]. — On appelle sous-module *unirésidué* $T \neq U$, un sous-module possédant un seul résiduel à gauche propre premier $\mathfrak{T}$; T est dit $\mathfrak{T}$-unirésidué.

Théorème 3. — $\mathcal{S}$ *vérifiant la condition* ($D^{\star}$), *pour que le sous-module* $T \neq U$ *soit* $\mathfrak{T}$*-tertiaire, il faut et il suffit qu'il soit* $\mathfrak{T}$*-unirésidué.*

Théorème 4. — *La condition* ($D^{\star}$) *étant réalisée dans* $\mathcal{S}$, *pour* $\mathfrak{T} \neq \mathcal{S}$, *les quatre notions de sous-module* $\mathfrak{T}$*-primal,* $\mathfrak{T}$*-tertiaire,* $\mathfrak{T}$*-unirésidué et* $\mathfrak{T}$*-secondaire coïncident* [*cf.* ([3]) dans le cas où $\mathcal{S}$ possède un élément unité].

($D^{\star}$) est ensuite renforcée par la condition que U est, ou artinien, ou nœthérien; il est montré que les théorèmes de décomposition obtenus dans ([1]) sont encore valables, en particulier :

Théorème 5. — *Tout sous-module* M *de* U *est intersection réduite d'un nombre fini de sous-modules unirésidués.*

Et l'on a les théorèmes d'unicité analogues à ceux de ([1]).

Un exemple de module U, artinien (et non nœthérien) illustre les principaux résultats obtenus, l'anneau $\mathcal{S}$ étant lui-même artinien, non nœthérien, sans élément unité, non commutatif.

Cet exemple a permis d'obtenir, en particulier :

des sous-modules et des idéaux à gauche $\mathcal{S}$-unirésidués qui sont $\cap$-irréductibles et non secondaires;

des sous-modules $\mathcal{S}$-primaux qui ne sont pas tertiaires, et

des idéaux à gauche $\cap$-irréductibles qui ne sont pas secondaires.

Cet exemple, ainsi que les démonstrations des théorèmes, seront exposés en détail ultérieurement.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) L. Lesieur et R. Croisot, *Théorie nœthérienne des anneaux des demi-groupes et des modules dans le cas non commutatif*, partie II, § IV.

(2) Bourbaki, *Algèbre*, chap. 8 (Modules et anneaux semi-simples), Hermann, fasc. 1261; *cf.* en particulier le paragraphe 6 : Radical d'un module, d'un anneau, cas des modules artiniens.

(3) Sur la notion de résiduel à gauche propre premier, d'élément secondaire, d'élément primal, *voir* L. Lesieur et R. Croisot, *Théorie nœthérienne des anneaux des demi-groupes et des modules dans le cas non commutatif*, partie I.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les complexes unitaires dans un demi-groupe.* Note de M. **Niranjan Prasad Chaudhuri**, présentée par M. Gaston Julia.

Les complexes unitaires dans un demi-groupe D ont été introduits par P. Dubreil (3). Si D est un groupe, les complexes unitaires d'un côté sont les sous-groupes de D. Nous nous proposons d'étudier les complexes unitaires dans un demi-groupe quelconque et de déterminer des types de demi-groupes dans lesquels tout complexe unitaire est un sous-demi-groupe.

1. Rappelons qu'un complexe X est *unitaire à droite* dans D si $x \in X$, $a \in D$ et $ax \in X$ entraînent $a \in X$. Les complexes unitaires à droite de D et la partie vide Ø forment une famille de Moore, donc un *treillis complet*. A tout complexe C de D on peut associer un plus petit complexe unitaire à droite $\bar{C}$ contenant C. Si D est abélien et C est un sous-demi-groupe, $\bar{C}$ est également un sous-demi-groupe.

Lemme. — *Pour qu'un complexe* X *d'un demi-groupe* D *soit unitaire à droite, il faut et il suffit que* $(D - X)X \subseteq D - X$.

Théorème 1. — *Tout ensemble complémentaire* X *d'un idéal à droite* Y *d'un demi-groupe* D *est unitaire à droite.*

On a en effet,

$$(D - X)X = YX \subseteq YD \subseteq Y = D - X.$$

La réciproque du théorème 1 n'est vraie que si X est en outre un sous-demi-groupe unitaire à droite. L'ensemble complémentaire d'un idéal premier est un sous-demi-groupe unitaire. L'ensemble complémentaire $D - X$ d'un complexe unitaire à droite X n'est pas unitaire à gauche.

2. Cherchons les demi-groupes dans lesquels tout complexe unitaire, ou unitaire d'un côté, est un sous-demi-groupe :

Théorème 2. — *Dans un demi-groupe* D *réunion de groupes disjoints* (1) *et vérifiant la règle de simplification à gauche, tout complexe unitaire à gauche* H *est un sous-demi-groupe.*

Soient h_1, $h_2 \in H$; montrons que $h_1 h_2 = a \in H$. En désignant par e_h l'élément idempotent du groupe auquel appartient h et par h^{-1} l'inverse relatif de h, nous voyons que le complexe unitaire à gauche H contient e_h et h^{-1} en même temps que h. D'autre part, dans un semi-groupe à gauche, tout idempotent est neutre à gauche. Cela étant, l'hypothèse $h_1 h_2 = a$ entraîne $h_2 = h_1^{-1} a$ avec $h_1^{-1} \in H$, d'où, puisque H est unitaire à gauche, $a \in H$. C. Q. F. D.

On peut remarquer, inversement, que dans un demi-groupe D vérifiant les hypothèses du théorème 2, un sous-demi-groupe G est unitaire à gauche dès qu'il est un groupe dans D.

Soit P l'ensemble des idempotents de D. Soient e, $f \in P$; écrivons $e \leqq f$ si et seulement si $ef = fe = e$: la relation $\leqq$ est une relation d'ordre partiel dans P [5]. Introduisons la condition :

(C) L'ensemble P des idempotents de D est totalement ordonné par $\leqq$.

THÉORÈME 3. — *Dans un demi-groupe* D *réunion de groupes disjoints et vérifiant l'axiome* (C), *tout complexe unitaire à droite* (*par exemple*) H *est un sous-demi-groupe.*

Soient h_1, $h_2 \in H$; montrons que $h_1 h_2 = a \in H$. Comme précédemment (th. 2) nous avons $h_1 e_{h_2} = a h_2^{-1}$ où $h_2^{-1} \in H$. Puisque P est totalement ordonné soit d'abord $e_{h_1} \leqq e_{h_2}$, ce qui nous permet d'écrire :

$$a h_2^{-1} = h_1 e_{h_2} = h_1 e_{h_1} e_{h_2} = h_1 e_{h_1} = h_1, \qquad \text{d'où} \qquad a \in H.$$

Soit maintenant $e_{h_2} \leqq e_{h_1}$, donc $a h_2^{-1} = h_1 e_{h_2} = e_{h_2} h_1$, car les idempotents de D appartiennent au centre de D [*voir* lemme 3.1 [1]]. Donc $a h_2^{-1} h_1^{-1} = e_{h_2} e_{h_1} = e_{h_2} \in H$ et par suite, $a \in H$.

Définition 1. — Un demi-groupe D est dit *inversif* [6] s'il vérifie l'axiome :

(1.1) Pour tout $x \in D$, il existe un $x' \in D$ tel qu'on ait $xx'x = x$. Appelons x' l'élément *quasi inverse* de x. Posons $xx' = e_x$ et $x'x = f_x$. Les éléments e_x et f_x sont idempotents. On a en effet,

$$e_x^2 = xx' . xx' = xx'x . x' = xx' = e_x;$$

de même $f_x^2 = f_x$. Cela étant, nous avons les deux théorèmes suivants dont les démonstrations sont analogues à celles des théorèmes 2 et 3.

THÉORÈME 4. — *Dans un demi-groupe inversif* D *vérifiant la règle de simplification à gauche* (*par exemple*), *tout complexe unitaire est un sous-demi-groupe.*

THÉORÈME 5. — *Dans un demi-groupe inversif* D *vérifiant l'axiome* (C), *tout complexe unitaire est un sous-demi-groupe.*

Définition 2. — Un *demi-groupe idempotent* D est un demi-groupe dont tout élément est idempotent. Un demi-groupe D est dit *anticommutatif* si $ab = ba$ entraîne $a = b$, quels que soient a, $b \in D$ [4].

LEMME [Mc Lean ([4])]. — Un demi-groupe idempotent est anticommutatif si et seulement si $abc = ac$, quels que soient a, b, $c \in D$.

THÉORÈME 6. — *Dans un demi-groupe* D *qui est à la fois idempotent et anticommutatif, tout complexe unitaire à droite* (*par exemple*) X *est un sous-demi-groupe.*

En effet, soient a, $b \in X$. Si $ab \notin X$, $ab \in D - X$. Or, puisque X est unitaire à droite, on a $ab.a \in (D - X)\, X \subseteq D - X$. D'autre part, puisque D est idempotent et anticommutatif, on a $aba = a^2 = a \in X$, ce qui est contradictoire. Donc $ab \in X$ et X est un sous-demi-groupe.

THÉORÈME 7. — *Dans un demi-groupe* D, *tout complexe* H *net à droite et unitaire est un sous-demi-groupe.*

Soient a, $b \in H$. Puisque H est net à droite, il existe $x \in D$ tel que $(ab)\, x = a\, (bx) \in H$, d'où $bx \in H$; puis $x \in H$, puisque H est unitaire à gauche. Or, H étant unitaire à droite, $(ab)x \in H$ avec $x \in H$ entraîne $ab \in H$.

COROLLAIRE. — *Dans un demi-groupe* D *vérifiant l'axiome d'existence des quotients à droite, tout complexe est net à droite, donc tout complexe unitaire est un sous-demi-groupe.*

En particulier, cela est vrai dans un semi-groupe à gauche inversé S qui est, d'après R. Croisot ([2]), un groupe à droite.

([1]) A. H. CLIFFORD, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 1037-1049.
([2]) R. CROISOT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 70, 1953, p. 361-379.
([3]) P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc.*, Paris, 63, 1941, p. 1-52.
([4]) D. MC LEAN, *Amer. Math. Monthly*, 61, 1954, p. 110-113.
([5]) D. REES, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 387-400.
([6]) G. THIERRIN, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 376.

TOPOLOGIE. — *Sur des matrices de torsion caractéristiques de M. G. de Rham.*

Note (*) de M. **JOSEPH WEIER**, présentée par M. Henri Villat.

Étant donnés : n un entier positif, M une variété polyédrale close connexe orientée à $4n + 1$ dimensions, et $H_1, H_2, \ldots, H_r$ les éléments du groupe de torsion de M à $2n$ dimensions, alors à toute paire (H_j, H_k) telle que $j, k = 1, 2, \ldots, r$ correspond un nombre d'enlacement e_{jk}. La variété M détermine donc une matrice carrée $\{e_{jk}\}$ caractérisant certaines propriétés de M. Cette pensée a été d'abord bien traitée par M. G. de Rham ([1]). Les invariants qu'il obtient sont en relation avec certains invariants que M. J. W. Alexander a discutés ([2]). Nous voulons ici examiner comment les matrices de M. de Rham s'expriment pour des applications de variétés en variétés. A cette fin soient M, N des variétés polyédrales closes connexes orientées; $\dim M = 4n + 1$, $\dim N = 2n + 1$ et $\alpha, \beta : M \to N$ deux classes

d'homotopie. Alors il existe une application $f \in \alpha$ et une application $g \in \beta$ telles que l'ensemble de tous les points $p \in M$ satisfaisant à $f(p) = g(p)$, soit un polyèdre A à $2n$ dimensions. Rangeons deux points a, b de A dans la même classe d'équivalence s'il existe en M une 1-chaîne C finie connexe à coefficients entiers satisfaisant $\partial C = a - b$ et $f(C) - g(C) \sim 0$ sur N. De cette manière A se décompose en un nombre fini de sous-polyèdres A_1, A_2, ... deux à deux disjoints. Sur tout A_i est situé un $2n$-cycle y_i à coefficients entiers relatif à la paire (f, g). Soient $z_1, z_2, \ldots, z_s$ celles des y_i qui sont des diviseurs de zéro. Alors toute paire (z_j, z_k) définit [*voir* par exemple (¹)] un nombre d'enlacement ε_{jk}, et $\{\varepsilon_{jk}\}$ représente une matrice, en dehors de congruences ci-dessous précisées, univoquement définie par la paire (α, β). Cependant, les hypothèses $\dim M = 4n + 1$ et $\dim N = 2n + 1$ semblent être exigées par la conclusion.

Mais, soient plus généralement : $m \geq 2n - 1$ des entiers positifs, M une variété simpliciale close connexe orientée à m dimensions et N une telle variété à n dimensions, de plus $f : M \to N$ une application continue. Alors il existe une application f' homotope à f de manière que l'ensemble de tous les points $p \in M$ avec $f(p) = f'(p)$ soit un $(m - n)$-polyèdre A. En vertu de la définition d'équivalence ci-dessus, A se décompose en sous-polyèdres A_i, et tout A_i porte un $(m - n)$-cycle η_i à coefficients entiers par rapport à (f, f'). Soient $\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_s$ celles parmi les η_i qui sont des diviseurs de zéro et j, k deux des nombres $1, 2, \ldots, s$.

Alors il existe dans M des chaînes ξ_j, ξ_k homologues à zéro et des entiers positifs n_j, n_k tels que $n_j\zeta_j = \xi_j$ et $n_k\zeta_k = \xi_k$. Si D est une $(m - n + 1)$-chaîne en M avec $\xi_j = \partial D$, la paire (D, ξ_k) définit, univoquement en dehors des homologies, un cycle d'intersection Z_{jk} de dimension

$$m - 2n + 1.$$

Au lieu des matrices caractéristiques $\{e_{jk}\}$ et $\{\varepsilon_{jk}\}$, composées d'entiers, on obtient ici une matrice carrée

$$\begin{matrix} Z_{11} & \ldots & Z_{1s} \\ \vdots & & \vdots \\ Z_{s1} & \ldots & Z_{ss} \end{matrix}$$

de $(m - 2n + 1)$-cycles de M à coefficients entiers.

Désignant par $\{Z'_{jk}\}$, $j = 1, 2, \ldots, s'$, $k = 1, 2, \ldots, s'$, une deuxième matrice, dont les éléments Z'_{jk}, sont des $(m - 2n + 1)$-cycles de M à coefficients entiers, et soit $s \leq s'$; nous dirons que les matrices $\{Z_{jk}\}$ et $\{Z'_{jk}\}$ sont « congruentes » s'il existe une application biunivoque φ de l'ensemble de toutes les paires $(j, k) \leq (s, s)$ sur l'ensemble de toutes les paires $(j, k) \leq (s', s')$ jouissant des propriétés suivantes : pour toute paire (j, k), on a

$$Z_{jk} \sim Z'_{\varphi(j,k)} \quad \text{sur } M ;$$

tout cycle $Z'_{jk} \not\sim 0$ est image d'un cycle Z_{jk}.

La matrice $\{Z_{jk}\}$ est déterminée par $f: M \to N$ univoquement, à des congruences près, où la supposition ci-dessus (qu'il y ait des diviseurs de zéro parmi les cycles γ_{ij}) se laisse toujours réaliser.

Les dimensions m telles que $2n - 1 < m \leq n$ dont il n'est pas fait mention ici, sont accessibles par des opérations de produit comme par exemple [3], [4] et [5] les traitent. Remplaçant M et N par des variétés topologiques compactes, on peut, à l'aide de chaînes singulières [6], définir une matrice d'enlacement correspondant à la matrice $\{Z_{jk}\}$.

(*) Séance du 16 mars 1959.
[1] *Thèse*, Paris, *J. de Math. pures et appl.*, 10, 1931, p. 115-200.
[2] *Proc. Nat. Acad. U. S. A.*, 10, 1924, p. 101-103.
[3] J. Leray, *J. de Math. pures et appl.*, 29, 1950, p. 1-139.
[4] S. Eilenberg et N. Steenrod, *Foundations of algebraic topology*, Princeton Mathem. Series 15, 1952.
[5] H. Cartan, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1948-1949 (1955).
[6] S. Eilenberg, *Ann. Mathem.*, 45, 1944, p. 407-447.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelles formules relatives aux nombres de Stirling.* Note de M. **Dragoslav S. Mitrinovitch**, présentée par M. Henri Villat.

On indique un procédé simple donnant des solutions particulières de l'équation (1), rattachée à la théorie des nombres de Stirling qu'on rencontre dans divers problèmes de Calcul aux différences finies, d'Analyse, etc.

1. Les nombres de Stirling de première espèce S_n^m, définis par l'identité

$$\prod_{m=0}^{n-1}(x-m) \equiv \sum_{m=1}^{n} S_n^m x^m,$$

satisfont à la relation de récurrence

$$S_{n+1}^m = S_n^{m-1} - n S_n^m. \tag{1}$$

qui est une équation aux différences finies.

La solution de l'équation (1), dans le cas général, n'est pas connue. Ch. Jordan a indiqué les solutions particulières [1] que voici :

$$S_n^1 = (-1)^{n-1}(n-1)!, \qquad S_n^n = 1, \qquad S_{n+1}^n = -\binom{n}{2}.$$

Nous avons donné [2] un procédé au moyen duquel nous avons obtenu

les solutions suivantes de l'équation (1) :

(2) $$S_n^{n-2} = \frac{1}{4}\binom{n}{3}(3n-1),$$

(3) $$S_n^{n-3} = -\frac{1}{2}\binom{n}{4}n(n-1),$$

(4) $$S_n^{n-4} = \frac{1}{48}\binom{n}{5}(15n^3-30n^2+5n+2),$$

(5) $$S_n^{n-5} = -\frac{1}{16}\binom{n}{6}n(n-1)(3n^2-7n-2).$$

Le procédé en question, quoique élémentaire, devient de plus en plus compliqué quand n croît, et exige de longs calculs.

Dans cette Note, nous allons indiquer un nouveau procédé, plus commode que le premier, fournissant des solutions de l'équation (1).

Étant donné que les nombres de Stirling, d'après Ch. Jordan, doivent prendre la place centrale dans le Calcul aux différences finies, il nous semble que ces résultats présentent un intérêt certain.

2. Les solutions (2) et (4) suggèrent de supposer que la solution S_n^{n-6} ait la forme suivante :

(6) $$\begin{cases} S_n^{n-6} = \binom{n}{7}(A_0n^5+A_1n^4+A_2n^3+A_3n^2+A_4n+A_5) \\ (A_k \text{ constantes à déterminer si l'hypothèse est vraie}). \end{cases}$$

L'équation (1), dans ce cas, devient

$$S_{n+1}^{n-5} = S_n^{n-6} - nS_n^{n-5}$$

et elle est satisfaite par (6), dans le cas où l'on a

$$A_0 = \frac{7}{64}, \quad A_1 = -\frac{35}{64}, \quad A_2 = \frac{35}{64}, \quad A_3 = \frac{91}{576}, \quad A_4 = -\frac{14}{192}, \quad A_5 = -\frac{1}{36}.$$

Par suite, une nouvelle solution de (1) est

(7) $$S_n^{n-6} = \frac{1}{576}\binom{n}{7}(63n^5-315n^4+315n^3+91n^2-42n-16).$$

3. Les solutions (3), (5) et $S_n^{n-1} = -\binom{n-1}{2}$ nous font prévoir une solution de (1) sous la forme

$$S_n^{n-7} = -\binom{n}{8}n(n-1)(A'_0n^4+A'_1n^3+A'_2n^2+A'_3n+A'_4)$$

(A'_k constantes à déterminer si cela est possible).

En portant cette expression ainsi que (7) dans l'équation

$$S_{n+1}^{n-6} = S_n^{n-7} - nS_n^{n-6},$$

on trouve, après quelques calculs.

$$S_n^{n-7} = -\frac{1}{144}\binom{n}{8} n(n-1)(9n^4 - 54n^3 + 51n^2 + 58n + 16),$$

ce qui représente une solution de (1).

La solution suivante est

$$S_n^{n-8} = \frac{1}{3\,840}\binom{n}{9}(135n^7 - 1\,260n^6 + 3\,150n^5 - 840n^4 - 2\,345n^3 - 540n^2 + 404n + 144).$$

En continuant de proche en proche le procédé indiqué, on obtient, l'une après l'autre, les solutions successives de l'équation (1) :

$$S_n^{n-k} \qquad (k = 9, 10, 11, \ldots).$$

Le procédé s'applique également à d'autres équations aux différences finies qu'on rencontre dans la théorie des nombres de Stirling.

4. Dans les *Publications de la Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade* (série : *Mathématiques et Physique*) nous publierons un article où seront données les formules pour

$$S_n^{n-k} \qquad (k = 9, 10, 11, \ldots),$$

accompagnées d'un tableau des nombres de Stirling suivants :

$$S_n^{n-k} \qquad [k = 1\ (1)\ 12;\ n = 1\ (1)\ 100],$$

calculé par Mlle Ružica S. Mitrinović.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) Ch. Jordan, *Tôhoku Math. J.*, 37, 1933, p. 256.

(2) D. S. Mitrinovitch, *Bull. Acad. roy. Belgique*, Classe des Sciences, 5e série, 33, 1947, p. 244-247.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'impossibilité de la synthèse spectrale dans une algèbre de fonctions presque périodiques.* Note de M. **Paul Malliavin**, présentée par M. Henri Villat.

Le problème de la synthèse spectrale de Beurling reçoit une réponse négative pour l'algèbre des fonctions presque périodiques ayant une série de Fourier-Bohr absolument convergente.

1. *Notations.* — G étant un groupe abélien localement compact, on note par P(G) l'espace des fonctions presque périodiques sur G, dont la série de Fourier converge absolument. P(G) est une algèbre pour le produit trivial. G′ désignera le groupe dual de G muni de la *topologie discrète;* alors la mesure de Haar sur G′ est la mesure qui associe à chaque point

de G′ la masse $+1$; $\mathcal{L}_1(G')$ notera les fonctions sommables pour cette mesure, $\mathcal{L}_1(G')$ est une algèbre pour le produit de composition (noté $\star$); la transformation de Fourier réalise un isomorphisme de l'algèbre P (G) sur $\mathcal{L}_1(G')$. Nous supposons dans tout ce qui suit qu'il existe dans G′ une suite g'_k d'éléments linéairement indépendants, c'est-à-dire tels que, quels que soient les entiers n_k, $\sum_{k=1}^{N} n_k g'_k = 0$ entraîne $n_k = 0$. Remarquons que si G est l'ensemble des entiers, ou si G est la droite, cette hypothèse est satisfaite. On note par Θ le sous-groupe de G′ engendré par les g'_k. Tout élément de Θ peut s'écrire d'une manière unique $\sum \theta(k)\, g'_k$ où $\theta(k)$ est une fonction à valeurs entières, nulle sauf pour un nombre fini de valeurs de k.

On note par $\overline{G}$ le spectre de l'algèbre $\mathcal{L}_1(G')$; G s'identifie à une partie dense de $\overline{G}$. On appelle cospectre $s(\alpha)$ d'un élément $\alpha \in \mathcal{L}_1(G')$ la partie de $\overline{G}$ où $\alpha(\overline{g}) = 0$. Si $\varphi \in \mathcal{L}_\infty(G')$ on note par $\varphi^\perp = \{\beta \in \mathcal{L}_1(G');\ \beta\star\varphi = 0\}$ et par $\sigma(\varphi)$ le spectre de φ défini ainsi : complémentaire de $\sigma(\varphi) = \bigcup_{\beta\in\varphi^\perp} s^0(\beta)$.

On a alors :

Proposition. — *On peut trouver* $\alpha \in \mathcal{L}_1(G')$, $\varphi \in \mathcal{L}_\infty(G')$, *tels que* $s(\alpha) \supset \sigma(\varphi)$ et $\langle \alpha, \varphi \rangle \neq 0$.

2. La démonstration dépend de l'étude du calcul symbolique sur un élément $b \in P(G)$,

$$b(g) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \operatorname{Re} \langle g, g'_k \rangle$$

les α_k étant réels, $\sum_{k=1}^{\infty} |\alpha_k| = 1$. Si h est une fonction continue sur le segment $[-1, +1]$ alors $h(b(g)) \in P(G)$. Notant par M la valeur moyenne sur les fonctions presque périodiques, le coefficient de Fourier $\eta(\theta)$ de $h(b(g))$, s'écrit

$$\eta(\theta) = M_g\left[h(b(g)) \overline{\left\langle g, \sum \theta(k) g'_k \right\rangle} \right],$$

$\eta(\theta)$ définit une forme linéaire sur les fonctions continues sur $[-1, +1]$, par suite une mesure $d\mu_\theta$ telle que

$$\eta(\theta) = \int h(\xi)\, d\mu_\theta(\xi).$$

3. Lemme. — *Pour un choix convenable des* α_k, $d\mu_\theta = m_\theta(\xi)\, d\xi$ *où* m_θ *est indéfiniment dérivable, sa dérivée* $n^{\text{ième}}$ *étant bornée uniformément en* θ.

En effet, calculons

$$p_0(u) = \int e^{iu\xi}\, d\mu_0(\xi) = \mathrm{M}_g\left[e^{iub(g)} \overline{\left\langle g, \sum 0(k) g'_k \right\rangle} \right]$$
$$= \mathrm{M}\left[\prod_k e^{iu\alpha_k \operatorname{Re}\langle g, g'_k\rangle} \overline{\langle g, 0(k) g'_k \rangle} \right].$$

Les $\langle g, g'_k \rangle$ constituent sur G un système de variables aléatoires indépendantes; en échangeant la moyenne avec le produit on obtient

$$p_0(u) = \prod_k \int_0^{2\pi} e^{iu\alpha_k \cos t - i0(k)t} \frac{dt}{2\pi} = \prod_k (i)^{0(k)} \mathrm{J}_{0(k)}(\alpha_k u),$$

où J_n désigne la fonction de Bessel d'ordre n.

On vérifie qu'il existe $r < 1$ tel qu'on ait $|\mathrm{J}_n(\nu)| < r$ quel que soit n et quel que soit ν tel que $1/4 < |\nu| < 1/3$. Alors $|p_0(u)| < r^{\mathrm{N}(u)}$ où $\mathrm{N}(u)$ = nombre de valeurs de l'entier k telles que $1/4 < |\alpha_k u| < 1/3$.

Si, par exemple, $\alpha_k = k^{-1-\varepsilon}$, alors $\mathrm{N}(u) > \mathrm{A}\, u^{1/(1+\varepsilon)}$ où A est une constante > 0 et le lemme est démontré.

4. Construction de α et φ. On a $\int_{-1}^{+1} m_0(\xi)\, d\xi = 1$, soit α_0 tel $m_0(\alpha_0) \neq 0$. Posons $a(g) = -\alpha_0 + b(g)$. Soit $f_n(\xi)$ une suite de fonctions dérivables, positives, de support tendant vers α_0, telles que $\int f_n(\xi)\, d\xi = 1$. Posons $\mathrm{F}_n(g) = f'_n(b(g))$ et soit Φ_n la transformée de Fourier de F_n, alors $\Phi_n \in \mathcal{L}_\infty(\mathrm{G}')$. On a

$$\Phi_n(0) = \int f'_n(\xi) m_0(\xi)\, d\xi = -\int f_n(\xi) m'_0(\xi)\, d\xi = -m'_0(\alpha_0) + o(1)$$

et comme $\|\Phi_n\|_\infty < \max_{n,\xi} |m'_n(\xi)| < \infty$, il en résulte que Φ_n converge faiblement dans $\mathcal{L}_\infty(\mathrm{G}')$ vers une fonction φ. D'autre part, $\alpha(0)$ désignant la transformée de Fourier de $a(g)$, on a

$$\langle \alpha, \Phi_n \rangle = \mathrm{M}[(b(g) - \alpha_0)\mathrm{F}_n(g)] = \int (\xi - \alpha_0) m_0(\xi) f'_n(\xi)\, d\xi = -m_0(\alpha_0) + o(1),$$

d'où $\langle \alpha, \varphi \rangle = -m_0(\alpha_0) \neq 0$, ce qui achève la démonstration.

5. *Remarque.* — Le lemme 3 permet d'étendre à $\mathcal{L}_1(\mathrm{G}')$ toute distribution à support dans $[-1+\varepsilon, 1-\varepsilon]$, opérant sur un espace de Banach convenable de fonctions indéfiniment différentiables, non analytiques. Cela permet de montrer qu'étant donné une classe $\mathcal{C}$ non analytique de fonctions indéfiniment différentiables sur $[-1+\varepsilon, 1-\varepsilon]$, on peut construire $b_{\mathcal{C}} \in \mathcal{L}_1(\mathrm{G}')$ tel que $f(b) \in \mathcal{L}_1(\mathrm{G}')$ entraîne $f \in \mathcal{C}$. On a ainsi un résultat de calcul symbolique individuel dans $\mathcal{L}_1(\mathrm{G}')$ qui précise, dans

un cas particulier, les résultats de Helson [1], Kahane [2], Katznelson [3] et Rudin [4] sur le calcul symbolique collectif sur toute une algèbre.

[1] H. Helson et J.-P. Kahane, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 626.
[2] J.-P. Kahane, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1949.
[3] Y. Katznelson, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 404.
[4] J.-P. Kahane et W. Rudin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 227.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Mesures vectorielles et opérations linéaires sur* L_E^p. Note (*) de MM. **Nicolae Dinculeanu** et **Ciprian Foiaş**, transmise par M. Paul Montel.

1. *Mesures vectorielles.* — Soient T un espace localement compact, $\mathcal{B}$ le clan des parties boréliennes relativement compactes de T, et X un espace de Banach.

Une mesure vectorielle sur T *est une fonction d'ensemble dénombrablement additive, définie sur* $\mathcal{B}$, *à valeurs dans* X.

Une mesure vectorielle $\mathbf{m}$ sur T est *régulière*, si quels que soient $A\in\mathcal{B}$ et $\varepsilon > 0$, il existe K, $G\in\mathcal{B}$, K compact, G ouvert, $K\subset A\subset G$, tels que si $A'\in\mathcal{B}$ et $K\subset A'\subset G$, on ait $\|\mathbf{m}(A)-\mathbf{m}(A')\| < \varepsilon$.

Soit $\mathbf{m}$ une mesure vectorielle sur T. Pour tout $A\in\mathcal{B}$ posons

$$\mu(A)=\sup\sum_i \|\mathbf{m}(A_i)\|$$

le sup étant considéré pour toutes les familles finies (A_i) d'ensembles disjoints de $\mathcal{B}$, dont la réunion est A. La fonction d'ensemble μ est positive (finie ou infinie) et dénombrablement additive; on l'appelle la *variation* de $\mathbf{m}$. Pour tout $A\in\mathcal{B}$ on a $\|\mathbf{m}(A)\|\leq\mu(A)$. On dit que $\mathbf{m}$ est *à variation finie* si $\mu(A) < +\infty$ quel que soit $A\in\mathcal{B}$.

Une mesure vectorielle $\mathbf{m}$ sur T à variation finie μ, est régulière, si et seulement si μ est une mesure borélienne régulière sur T [1].

2. *Intégration.* — Soient E et G deux espaces de Banach, $X=\mathcal{L}(E, G)$ et $\mathbf{m}$ une mesure vectorielle sur T, à variation finie μ. On dit qu'une application $\mathbf{x}$ de T dans E est $\mathbf{m}$-intégrable si $\mathbf{x}$ est μ-intégrable. On écrit $L_E^1(\mathbf{m}) = L_E^1(\mu)$. Soit $\mathcal{E}_E(T)$ l'espace vectoriel des applications étagées

$$\mathbf{x}=\sum_i \varphi_{A_i} a_i \qquad (A_i\in\mathcal{B},\ a_i\in E,\ 1\leq i\leq n)$$

de T dans E. Pour une fonction étagée $\mathbf{x}=\sum_i \varphi_{A_i} a_i$, on définit l'intégrale de $\mathbf{x}$ par rapport à $\mathbf{m}$ par l'égalité $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}=\sum_i \mathbf{m}(A_i)\, a_i$.

On a $\int \left\| \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right\| \leq \int \| \mathbf{x}(t) \| \, d\mu(t) = N_1(\mathbf{x}, \mu)$. L'application $\mathbf{x} \to \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ de $\mathcal{E}_E(T)$ dans G est linéaire et continue pour la topologie définie par la semi-norme N_1, donc peut être prolongée par continuité à l'espace $L^1_E(\mathbf{m})$. Pour $\mathbf{x} \in L^1_E(\mathbf{m})$, l'intégrale $\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m}$ est la valeur pour $\mathbf{x}$ de ce prolongement.

On convient d'identifier une mesure borélienne régulière positive sur T, à la mesure de Radon [2] qu'elle engendre.

3. *Mesures vectorielles absolument continues par rapport à une mesure positive.* — Soient E et F deux espaces de Banach de type dénombrable, F′ le dual de F, et $X = \mathcal{L}(E, F')$ l'espace des applications linéaires et continues de E dans F′.

Théorème 1. — *Soit* $\mathbf{m}$ *une mesure vectorielle sur* T, *à variation finie* μ, *et régulière. Il existe une application* $U_\mathbf{m}$ *de* T *dans* $\mathcal{L}(E, F')$, *déterminée localement* μ *presque partout, telle que* $\| U_\mathbf{m}(t) \| \equiv 1$ *et*

$$\left\langle z, \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right\rangle = \int \langle z, U_\mathbf{m}(t)\mathbf{x}(t) \rangle \, d\mu(t) \qquad \textit{pour} \quad z \in F \quad \textit{et} \quad \mathbf{x} \in L^1_E(\mathbf{m}).$$

La démonstration utilise le théorème de Lebesgue-Nikodym pour les mesures complexes [2].

Remarques. — 1° Pour le cas où F′ est de type dénombrable, ce théorème a été démontré dans [3] comme conséquence d'autres théorèmes. Dans ce cas, on a

$$\int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} = \int U_\mathbf{m}(t)\mathbf{x}(t)\, d\mu(t) \qquad \text{pour} \quad \mathbf{x} \in L^1_E(\mathbf{m}).$$

2° Si $\mathcal{L}(E, F')$ est de type dénombrable, on a

$$\mathbf{m}(A) = \int_A U_\mathbf{m}(t)\, d\mu(t) \qquad \text{pour} \quad A \in \mathcal{B}.$$

On dit qu'une mesure vectorielle $\mathbf{m}$ est *absolument continue* par rapport à une mesure positive ν, si $\nu(A) = 0$ implique $\mathbf{m}(A) = 0$.

Théorème 2. — *Soient* ν *une mesure de Radon positive sur* T *et* $\mathbf{m}$ *une mesure vectorielle sur* T, *à variation finie. Si* $\mathbf{m}$ *est absolument continue par rapport à* ν, *il existe une application* $V_\mathbf{m}$ *de* T *dans* $\mathcal{L}(E, F')$ *déterminée localement* ν *presque partout, telle que*

$$\left\langle z, \int \mathbf{x}\, d\mathbf{m} \right\rangle = \int \langle z, V_\mathbf{m}(t)\mathbf{x}(t) \rangle \, d\nu(t) \qquad \textit{pour} \quad z \in F \quad \textit{et} \quad \mathbf{x} \in L^1_E(\nu).$$

Remarques. — 1° Ce théorème a été énoncé dans un cas particulier dans [4].

2° Pour le cas où F′ est de type dénombrable, *voir* [3].

Deux mesures vectorielles à variation finie sont *étrangères*, si leurs variations sont étrangères [2].

THÉORÈME 3. — *Soient* ν *une mesure de Radon positive sur* T *et* $\mathbf{m}$ *une mesure vectorielle à variation finie et régulière sur* T. *Alors* $\mathbf{m}$ *peut s'écrire sous la forme* $\mathbf{m} = \mathbf{n}' + \mathbf{m}'$, *où* $\mathbf{n}'$ *et* $\mathbf{m}'$ *sont des mesures vectorielles à variation finie et régulières, telles que* $\mathbf{n}'$ *soit absolument continue par rapport à* ν *et* $\mathbf{m}'$ *soit étrangère à* ν.

Remarque. — Pour le cas où F′ est de type dénombrable, *voir* (3).

4. *Opérations linéaires sur* L_E^p. — Soient E et F deux espaces de Banach de type dénombrable et ν une mesure de Radon positive sur T. Considérons l'espace $L_E^p(\nu)$ $(1 \leq p < +\infty)$. Pour toute application linéaire et continue f de $L_E^p(\nu)$ dans F′, posons

$$|||f||| = \sup \sum_i \| f(\varphi_{A_i} a_i) \|,$$

le sup étant considéré pour toutes les fonctions étagées $\mathbf{x} = \sum_i \varphi_{A_i} a_i$ de $\mathcal{E}_E(T)$ telles que les A_i soient disjoints et que $N_p(\mathbf{x}, \nu) \leq 1$. On a

$$\|f\| \leq |||f||| \leq +\infty.$$

Remarque. — Si $p = 1$, ou si F = C, on a toujours $\|f\| = |||f|||$.

THÉORÈME 4. — *Soit* f *une application linéaire de* $L_E^p(\nu)$ *dans* F′. *On a* $|||f||| < +\infty$, *si et seulement si* f *peut s'écrire sous la forme*

$$\langle z, f(\mathbf{x}) \rangle = \int \langle z, U_f(t)\,\mathbf{x}(t) \rangle \, d\nu(t) \qquad \textit{pour} \quad z \in F \quad \textit{et} \quad \mathbf{x} \in L_E^p(\nu)$$

où U_f *est une application de* T *dans* $\mathcal{L}(E, F')$ *telle que*

$$N_q(U_f, \nu) < +\infty \qquad \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1\right).$$

Dans ce cas on a $|||f||| = N_q(U_f, \nu)$.

La démonstration utilise le théorème 1.

Remarques. — 1° Si F′ est de type dénombrable, l'égalité précédente s'écrit

$$f(\mathbf{x}) = \int U_f(t)\,\mathbf{x}(t)\, d\nu(t) \qquad \textit{pour} \quad \mathbf{x} \in L_E^p(\nu).$$

Dans ce cas, le théorème a été démontré pour $p = 1$, dans (5).

2° Si F = C et $1 \leq p < +\infty$, on retrouve un cas particulier du théorème de C. T. Ionescu Tulcea (6). *Voir* aussi (7) et (8).

Les démonstrations des théorèmes de cette Note seront exposées pour le cas des champs de vecteurs (9).

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) N. DINCULEANU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2328.
(2) N. BOURBAKI, *Intégration*, chap. I-IV, 1952; chap. V, 1956.

([3]) N. DINCULEANU, *Bull. Math. Soc. Sc. Math. Phys. R. P. R.*, 2, (50), 1958.
([4]) C. FOIAŞ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 904.
([5]) N. DINCULEANU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1203.
([6]) C. T. IONESCU TULCEA, *Bull. Sc. Math.*, 79, 1955, p. 106-111.
([7]) J. DIEUDONNÉ, *Ann. Univ. Grenoble*, 23, 1947-1948, p. 25-53.
([8]) J. DIEUDONNÉ, *Canad. J. Math.*, 3, 1951, p. 129-140.
([9]) R. GODEMENT, *Annals Math.*, 53, 1951, p. 68-124.

GÉOMÉTRIE. — *Espaces vectoriels sur un corps commutatif totalement ordonné; applications.* Note de M. **SPIROS ZERVOS**, présentée par M. Paul Montel.

On constate qu'une partie de la théorie des espaces vectoriels topologiques sur **R** peut être étendue aux espaces sur un corps commutatif totalement ordonné quelconque. On énonce trois nouveaux théorèmes, dont l'un permet de caractériser explicitement, pour tout corps commutatif de caractéristique O, les ensembles « d. e, » définis implicitement dans une Note précédente ([1]).

Terminologie, notations. — Corps ordonné = corps commutatif totalement ordonné; *evt* = espace vectoriel topologique; plan = variété linéaire de dimension 2; $E - A$ = complémentaire de l'ensemble $A \subset E$ par rapport à E; resp = respectivement; **R** (resp **C**) = corps des nombres réels (resp complexes); $K^* = K - \{0\}$; n.3 = la Note citée en ([1]); corps pythagoricien = corps dans lequel toute somme finie des carrés est un carré.

1. Soit K_0 un corps ordonné. Les réunions des intervalles ouverts de K_0 sont les ensembles ouverts d'une topologie régulière sur K_0, compatible avec la structure de corps de K_0 ([2]). Généralisons formellement pour un *evt* sur K_0 les définitions, données dans Bourbaki dans le cas où $K_0 = \mathbf{R}$, de demi-droite, de segment, de convexité, de demi-espace, etc.; considérons également des écarts, des distances, des valeurs absolues, des (semi-) normes, des formes hermitiennes, etc. à valeurs dans K_0; par exemple, si A est un anneau, une application $\varphi : A \to K_0$ sera appelée K_0-*valeur absolue* si, 1° $\varphi(a) = 0$ si et seulement si $a = 0$; 2° $\varphi(ab) = \varphi(a)\varphi(b)$ et 3° $\varphi(a+b) \leqq \varphi(a) + \varphi(b)$.

Considérons les *evt* sur un corps non discret muni d'une K_0-valeur absolue et les *evt* sur K_0 [ou sur $K_0(i)$]; ils vérifient une assez grande partie de la théorie connue dans le cas $K_0 = \mathbf{R}$. Exemple : le paragraphe 1 (ensembles convexes) du chapitre II des *evt* de Bourbaki. En ce qui concerne la séparation des ensembles convexes, c'est la notion de *cône convexe maximal* qui peut souvent remplacer la notion de demi-espace ([3]); ci-dessous, nous appelons ces cônes « demi-espaces », pour abréger.

2. Dans la suite, K_0 est, en plus, supposé pythagoricien. Soit E, un espace vectoriel sur K_0. Adjoignons à K_0 un élément ∞ faisant de $K_0 \cup \{\infty\}$ un *corps projectif* et à E un élément ω tel que, si $a \in E$ et $\lambda \in K^*$,

1° $a + \omega = \omega + a = \omega$; 2° $\lambda\omega = \omega$; 3° si $a \neq 0$, $\infty a = \omega$. Notons : $E_\omega = E \cup \{\omega\}$, muni de cette structure. Supposons que E est K_0-préhilbertien séparé, et posons : $\langle c, d \rangle =$ produit K_0-scalaire de c et de d; *inversion* (de E_ω) *de pôle* b ($\in E$) = la permutation φ_b de E_ω définie par :

$$\varphi_b(b) = \omega, \qquad \varphi_b(\omega) = 0, \qquad \text{et, si } x \neq b, \omega, \quad \varphi_b(x) = (x - b) | \langle x - b, x - b \rangle^{-1}.$$

Définition 1. — Une partie A de E_ω sera appelée « d. e. » de E_ω si, quel que soit $b \in E - A$, $\varphi_b(A)$ est K_0-convexe, ou, si A est un des ensembles Ø, E, E_ω.

Remarque. — Les *evt* K_0^2 et $K_0(i)$ sont isomorphes. Si on les identifie, les d. e. de K_0^2 sont les d. e. du *corps* $K_0(i)$, suivant la définition 2 dans n.3, par rapport aux parties K_0-convexes de $K_0(i)$ comme s. e. (à cause de la liaison entre l'inversion géométrique définie ci-dessus et l'inversion algébrique utilisée là).

Dans la suite, $E = K_0^n$ muni du K_0-produit scalaire ordinaire.

Définition 2. — Considérons : 1° les parties de E : Ø, E, les boules B contenant une partie de leur « sphère » telle que B soit un d. e. de E_ω, les demi-espaces Π contenant une partie de leur « hyperplan » telle que Π soit un d. e. de E_ω; 2° les complémentaires des ensembles de 1° dans E_ω. Les ensembles de 1° et de 2° seront appelés « d. c. » de E_ω.

Théorème 1. — *Pour* $n \geq 3$, *une partie* A *de* E_ω *est un d. c. de* E_ω *si, et seulement si, la section de* A *par un plan* P *est un d. c. de* P_ω, *quel que soit le plan* P.

Les d. c. de E_ω sont manifestement des d. e. de E_ω; en fait, il y a plus.

Théorème 2. — *Tout d. e. de* E_ω *est un d. c. de* E_ω [4].

Le théorème 1 ramène la démonstration du théorème 2 au cas $n = 2$. Dans ce cas, le théorème 1 de n.3 permet de supposer que le d. e. considéré est borné et convexe. La démonstration est facile dans ce dernier cas.

M. Bouligand nous a indiqué une autre démonstration du théorème 2. Il considère le problème transformé dans un espace sphérique.

3. *Application.* — Un corps ordonné K_0 est dit « maximal » s'il n'admet pas d'extension *algébrique* ordonnée $\neq K_0$. Le théorème d'Euler-Lagrange [5] admet le corollaire : *Tout corps commutatif* K *de caractéristique* O, *algébriquement clos, est isomorphe à* $K_0(i)$, *où* K_0 *est un corps ordonné maximal.* La conjonction de ce fait, de la remarque et du théorème 2, est que *les d. e. du corps* K, *par rapport à la* K_0*-convexité* (*définition* 2 *de n.*3), *sont tout simplement les d. c. de* K_0^2, *identifié à* $K_0(i)$. Ceci est encore vrai pour les d. e. par rapport à la L-convexité, où L est sous-corps pythagoricien de K_0. Le problème de la caractérisation explicite des d. e. de K est donc complètement résolu. Rappelons que ces d. e. ont permis de généraliser certains résultats classiques pour les polynomes

apolaires et pour le problème de Landau-Montel (polynomes) dans **C** à un corps quelconque K_0 [1].

4. La considération de l'ensemble des sections planes d'une partie A de K_0^n est souvent utile. Autre exemple : appelons une partie fermée du plan K_0^2 « simplement connexe » si elle est homéomorphe à un disque fermé de K_0^2.

THÉORÈME 3. — *Pour* $n \geqq 3$, *une partie fermée* A *de* K_0^n *est convexe si, et seulement si, la section de* A *par un plan* P *est simplement connexe dans* P, *quel que soit le plan* P.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2706.

(2) Dans le cas des groupes totalement ordonnés, cette remarque est faite dans BOURBAKI, III, 2e édit., p. 70; elle s'étend aisément aux corps ordonnés.

(3) L'analyse détaillée de la présente Note paraîtra dans le texte du *Séminaire Dubreil-Pisot*, 1958-1959.

(4) M. Walsh a démontré un théorème, indirectement équivalent au cas : $K_0 = \mathbf{R}$ et $n = 2$, du théorème 2. WALSH, *The Location of Critical Points*, New-York, 1950, p. 62.

(5) Nous suivons ici la terminologie de BOURBAKI, XIV, p. 31-42 (théorie des corps ordonnés d'Artin et O. Schreier).

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les surfaces de genres nuls possédant des courbes bicanoniques irréductibles.* Note de M. **LUCIEN GODEAUX**, présentée par M. Henri Villat.

Soit F une surface algébrique régulière, privée de courbe canonique ($p_a = p_g = 0$) mais possédant un système bicanonique irréductible. Si nous désignons par π le genre linéaire de F, le bigenre de cette surface est $P_2 = \pi$. Nous supposerons $\pi = 4$ ou 5.

Prenons pour modèle projectif de F la surface bicanonique, d'ordre $4(\pi - 1)$, située dans un espace à $\pi - 1$ dimensions. Dans le système tétracanonique $|C_4|$, il existe un système linéaire partiel $|\overline{C}_4|$ dont les courbes ne sont pas découpées par des hyperquadriques et dans le système 6-canonique $|C_6|$, il existe un système linéaire partiel $|\overline{C}_6|$ dont les courbes ne sont pas découpées par des hypersurfaces cubiques. Dans $|\overline{C}_6|$, il existe un système Σ de courbes formées de deux courbes tricanoniques C_3 et un système Σ' de courbes formées d'une courbe $\overline{C}_4$ et d'une courbe C_2. L'examen des dimensions des systèmes Σ, Σ' montre qu'ils ont des courbes en commun.

Pour qu'une courbe C_6 soit à la fois formée de deux courbes tricanoniques C_3 et d'une courbe $\overline{C}_4$ jointe à une courbe C_2, il faut qu'il y ait une courbe C_2 formée de deux courbes Γ_1, Γ_2 distinctes ou non. Dans le premier

cas, on a

$$C_2 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_2, \qquad C_3 \equiv \Gamma_1 + \Gamma'_2 \equiv \Gamma_2 + \Gamma'_1, \qquad C_4 \equiv \Gamma'_1 + \Gamma'_2.$$

Les courbes C_3 contenant une courbe Γ_1 doivent découper sur Γ_2 la série canonique complète, puisque F est régulière, et cette série est privée de points figures. Il en résulte que Γ_1 et Γ_2 ne peuvent avoir de point commun. On démontre que dans ce cas, $C_2 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_2$ fait partie d'une courbe C_3, ce qui est absurde.

Il doit donc exister sur F une courbe Γ telle que

$$C_2 \equiv 2\Gamma, \qquad C_3 \equiv \Gamma + \Gamma', \qquad C_4 \equiv 2\Gamma'.$$

On démontre que la courbe Γ est de genre π et de degré $\pi - 1$. Comme on a $2\Gamma' \equiv 2C_2$, sans avoir $\Gamma' \equiv C_2$, le diviseur de Severi de la surface F est pair. De plus, la courbe Γ doit être isolée.

Une surface algébrique de genres $p_a = p_g = 0$, $P_2 = \pi (\pi = 4$ ou $5)$ dont le système bicanonique est irréductible, contient une courbe isolée Γ, de genre π et de degré $\pi - 1$, telle que 2Γ soit une courbe bicanonique (sans que Γ soit évidemment une courbe canonique).

THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉLASTICITÉ. — *Une représentation intrinsèque simple du tenseur d'énergie de déformation (cas anisotrope) par des opérateurs linéaires de l'espace à trois dimensions.* Note (*) de M. **Jérôme Chastenet de Géry**, présentée par M. Joseph Pérès.

La déformation d'un milieu continu est caractérisée en un point par un opérateur $\mathcal{E}$, linéaire et hermitien transformant les vecteurs de l'espace géométrique ordinaire en vecteurs de ce même espace; $\mathcal{E}$ est donc un affineur [1] hermitien et il est représenté dans une base par un affineur sur R^3 c'est-à-dire par une matrice carrée d'ordre 3 qui est symétrique si la base est orthonormée.

La densité α d'énergie de déformation est dans le cas de l'élasticité linéarisée une fonction quadratique de $\mathcal{E}$, homogène si l'état initial est l'état naturel, ce que nous supposerons ici pour simplifier. On peut donc écrire $\alpha = F(\mathcal{E})(\mathcal{E})$, F étant un opérateur linéaire et symétrique, à valeurs scalaires, sur les affineurs hermitiens d'un espace euclidien positif à trois dimensions. Ces affineurs forment d'ailleurs eux-mêmes un espace vectoriel à six dimensions, qui possède une métrique positive naturelle définie par l'intermédiaire de la trace, $\mathrm{Tr}(\mathcal{E}'.\mathcal{E}'')$ définissant bien un produit scalaire $g(\mathcal{E}')(\mathcal{E}'')$ linéaire, symétrique, et tel que $\mathcal{E} \neq 0 \Rightarrow \mathrm{Tr}(\mathcal{E}^2) > 0$.

Cette métrique nous permet de transformer le tenseur deux fois covariant F en tenseur mixte, hermitien (au sens de la métrique par la trace)

puisque F est symétrique, et de réduire ce dernier à la forme diagonale avec valeurs propres réelles λ_i et vecteurs propres orthonormés (qui sont des affineurs) Λ_i. On a alors

$$\boxed{\alpha = \sum_{i=1}^{6} \lambda_i [\mathrm{Tr}(\Lambda_i \mathcal{E})]^2,} \tag{1}$$

où les λ_i sont des nombres réels, positifs si F est défini positif (cas de la stabilité de l'état initial); et les Λ_i sont des affineurs hermitiens, orthonormés du sens de la trace, c'est-à-dire tels que

$$\boxed{\mathrm{Tr}(\Lambda_i \Lambda_j) = \delta_{ij},} \tag{2}$$

ce qui entraîne, en particulier, que

$$\sum_{i=1}^{6} [\mathrm{Tr}(\Lambda_i \mathcal{E})]^2 \equiv \mathrm{Tr}(\mathcal{E}^2).$$

La forme nouvelle proposée pour α a l'avantage d'être intrinsèque par construction; elle ne fait figurer aucune base et ne comporte que des opérateurs linéaires classiques (affineurs, scalaires, trace) de l'espace ordinaire à trois dimensions.

On remarque que les scalaires λ_i peuvent être choisis indépendamment les uns des autres et des Λ_i; ces λ_i sont indépendants de toute base et sont de plus *invariants* par rotation du corps autour du point considéré. Les affineurs Λ_i sont transmutés par une telle rotation, leurs valeurs propres restent, naturellement, invariantes mais elles ne peuvent être choisies indépendamment les unes des autres. Les matrices représentatives des Λ_i se transforment de façon bien connue.

Si l'on connaît une expression de F, on peut facilement trouver les λ_i et les Λ_i. On utilise pour cela le fait que les Λ_i sont les valeurs de $\mathcal{E}$ qui réalisent les conditions du premier ordre d'extrémum de $\alpha = \mathrm{F}(\mathcal{E})(\mathcal{E})$, c'est-à-dire de l'énergie de déformation, avec la liaison $\mathrm{Tr}(\mathcal{E}^2) = 1$, c'est-à-dire pour des déformations bornées, les λ_i étant les extrémums correspondants de α; ou encore que les Λ et λ sont solutions de l'extrémum libre de $\mathrm{F}(\Lambda)(\Lambda) - \lambda[\mathrm{Tr}(\Lambda^2) - 1]$.

On sait que dans le cas général où les six λ_i sont distincts, les six Λ_i sont déterminés de façon unique quand on se donne F. Les six matrices symétriques d'ordre 3, représentatives des Λ_i dans une base orthonormée, sont caractérisées au total par 36 de leurs éléments liés par les 21 relations exprimant (2); il reste donc 15 paramètres indépendants pour les Λ_i, ce qui avec les six λ_i nous donne bien un maximum de 21 paramètres d'élasticité indépendants.

S'il y a des symétries de structure certaines valeurs propres peuvent être confondues et les vecteurs propres correspondants perdent leur individualité au sein d'une variété propre à plusieurs dimensions; ceci entraîne une réduction du nombre des paramètres indépendants.

La donnée des symétries du milieu permet d'obtenir l'ordre de multiplicité des différentes valeurs propres. On peut alors calculer les éléments propres en interprétant des expériences convenables à l'aide de la relation contrainte-déformation qui s'écrit ici, Q étant l'affineur hermitien de contrainte linéarisé : $\mathrm{Tr}\,(\mathrm{Q}\,\delta\mathcal{E}) = \delta\alpha$, ce qui donne

$$(3) \qquad \boxed{\mathrm{Q} = 2\sum_{i=1}^{6}\lambda_i\,\mathrm{Tr}(\Lambda_i\mathcal{E})\,\Lambda_i} \qquad \text{ou} \qquad \boxed{\mathcal{E} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{6}\frac{1}{\lambda_i}\,\mathrm{Tr}(\Lambda_i \mathrm{Q})\,\Lambda_i.}$$

De l'avant-dernière relation on peut d'ailleurs tirer l'équation des petits déplacements, sachant que, dans le cas linéarisé, $\mathcal{E}$ est la composante hermitienne de l'affineur jacobien $\partial\mathrm{U}/\partial\mathrm{M}$, dérivé du vecteur déplacement U par rapport au point courant M,

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{M}} + \overline{\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{M}}}\right];$$

comme l'équation du mouvement est

$$\overline{\mathrm{Div}(\mathrm{Q})} = \rho\,\frac{d^2\mathrm{U}}{dt^2},$$

on a, dans le cas homogène

$$(4) \qquad \boxed{2\sum_{i=1}^{6}\Lambda_i\,\overline{\mathrm{Div}\left(\Lambda_i\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{M}}\right)}\,\lambda_i = \rho\,\frac{d^2\mathrm{U}}{dt^2}.}$$

A titre d'exemple indiquons que pour les corps isotropes, où

$$\alpha = \frac{\lambda}{2}\,\mathrm{Tr}(\mathcal{E})^2 + \mu\,\mathrm{Tr}(\mathcal{E}^2)$$

avec les coefficients de Lamé, on montre que les valeurs propres sont : $(3\lambda/2) + \mu$ (simple), et μ (quintuple); pour les corps possédant les symétries d'un cube, où

$$\alpha = \frac{\lambda}{2}\,\mathrm{Tr}(\mathcal{E})^2 + \mu\,\mathrm{Tr}(\mathcal{E}^2) + 4\nu\sum_{i=1}^{3}\mathrm{Tr}(\Pi_i\mathcal{E})^2,$$

les Π_i étant les projecteurs hermitiens sur les trois arêtes du cube, les valeurs propres sont : $(3\lambda/2) + \mu + 4\nu$ (simple), $\mu + 4\nu$ (double) et μ (triple). Quand le corps est dans l'état initial en équilibre stable sans contrainte (naturel) α est toujours positif et les valeurs propres doivent

être positives; on retrouve ici les inégalités connues vérifiées par les constantes élastiques naturelles.

Signalons enfin que si les λ_i sont distincts, la base orthonormée pour les affineurs hermitiens formée par les Λ_i est propre au milieu et il peut être intéressant de s'en servir pour représenter les opérateurs de poids plus élevé dans le développement de l'énergie à un ordre supérieur.

Nous nous proposons de développer ultérieurement : d'une part, une méthode de représentation des opérateurs sur les affineurs des espaces vectoriels de dimension finie, métriques ou non, à l'aide de ces affineurs eux-mêmes; d'autre part, les applications à la théorie de l'Élasticité en particulier.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) J.-M. SOURIAU, *Calcul linéaire*, I, P. U. F. (sous presse).

(*Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Effet de passage d'une houle linéaire plane sur un seuil.* Note (*) de M. **Kenzo Takano**, présentée par M. Henri Villat.

Sur la suggestion de M. J. J. Stoker, nous avons étudié l'effet de passage d'une houle irrotationnelle plane au-dessus d'un obstacle prismatique, à section rectangulaire, complètement immergé et reposant sur le fond horizontal du canal par une de ses faces.

On se bornera ici au problème linéarisé. La méthode de calcul du phénomène, utilisée ci-après, est décrite dans (1) et (2). On note :

Oz, l'axe vertical ascendant fixe, disposé suivant le bord amont de l'obstacle;

Ox, l'horizontale prise au fond du canal;

h et $(h - h_0)$, les hauteurs moyennes du liquide dans le canal et au-dessus du seuil respectivement;

T, $2\pi/m$ et $2\pi/\mu$, la période et les longueurs d'onde des houles en profondeur h et $h - h_0$ respectivement;

D_{12} et D_3, les domaines respectifs $-\infty \leq x \leq 0$, $0 \leq z \leq h$ et $l \leq x \leq \infty$, $0 \leq z \leq h$;

D_0, le domaine $0 \leq x \leq l$, $h_0 \leq z \leq h$,

σ_n, λ_n les constantes positives, définies par

$$\frac{4\pi^2}{T^2} = k^2 = -g\sigma_n \operatorname{tg}\sigma_n h = -g\lambda_n \operatorname{tg}\lambda_n(h - h_0);$$

a_1, l'amplitude de la houle pure incidente; $A_1 = a_1 e^{ikt}$.

Les paramètres ainsi définis sont des données. Les potentiels du mouvement dans les domaines respectifs D_{12}, D_3 et D_0 étant alors notés

$\Phi_1 + \Phi_2$, Φ_3 et Φ_0; on peut les représenter (sous forme complexe) par les développements

$$
(1)\quad \begin{cases}
\Phi_1 = A_1 \operatorname{ch} mz\, e^{-imx}, \\
\Phi_2 = A_2 \operatorname{ch} mz\, e^{imx} + \sum_1^\infty B_n \cos\sigma_n z\, e^{\sigma_n x}, \\
\Phi_3 = A_3 \operatorname{ch} mz\, e^{-im(x-l)} + \sum G_n \cos\sigma_n z\, e^{-\sigma_n (x-l)}, \\
\Phi_0 = A_4 \operatorname{ch}\mu(z-h_0)\, e^{i\mu x} + A_5 \operatorname{ch}\mu(z-h_0)\, e^{-i\mu x} \\
\qquad + \sum \left\{ C_n e^{-\lambda_n x} + D_n e^{\lambda_n (x-l)} \right\} \cos\lambda_n (z-h_0), \\
A_n = a_n e^{i(kt+\alpha_n)},
\end{cases}
$$

la définition des fonctions complexes B_n, C_n, D_n, G_n étant analogue à celle de A_n. Les expressions (1) vérifient les conditions à la surface libre et au fond; on obtiendra les équations définissant les A_n $(n \geq 2)$, B_n, C_n $(n \geq 1)$ en écrivant les conditions analogues à celles de ([1]) le long de $x = 0$ et $x = l$. On trouve ainsi le système linéaire d'ordre infini en A_n, B_n, C_n, D_n, G_n,

$$
\begin{aligned}
&\sum \lambda_s C_s \Bigg\{ \frac{K_3^{(n)} + K_1^{(n)} e^{-\lambda_s l}}{M_1^{(n)}} \sum_j I_4^{(s,j)} G^{(n,j)} \\
&\qquad - \frac{H_3 + H_1 e^{-\lambda_s l}}{M_0}\, mi I_1 \sum_j I_4^{(s,j)} \frac{I_5^{(j)}}{\sigma_j I_2^{(j)}} - \frac{I_6 I_3^{(s)}}{M_0} (H_3 + H_1 e^{-\lambda_s l}) \Bigg\} \\
&- \sum \lambda_s D_s \Bigg\{ \frac{K_3^{(n)} e^{-\lambda_s l} + K_1^{(n)}}{M_1^{(n)}} \sum_j I_4^{(s,j)} G^{(n,j)} \\
&\qquad - \frac{H_3 e^{-\lambda_s l} + H_1}{M_0}\, mi I_1 \sum_j I_4^{(s,j)} \frac{I_5^{(j)}}{\sigma_j I_2^{(j)}} - \frac{I_6 I_3^{(s)}}{M_0} (H_3 e^{-\lambda_s l} + H_1) \Bigg\} \\
&- \frac{I_0^{(n)} I_6}{M_1^{(n)}} \left\{ C_n (K_3^{(n)} - K_1^{(n)} e^{-\lambda_n l}) - D_n (K_1^{(n)} - K_3^{(n)} e^{-\lambda_n l}) \right\} = - \frac{2 A_1 mi I_1 I_6 H_3}{M_0},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\sum \lambda_s C_s \Bigg\{ \left(\frac{H_3}{M_2^{(n)}} - \frac{K_3^{(n)} + K_1^{(n)} e^{-\lambda_s l}}{M_1^{(n)}} \right) \sum_j I_4^{(s,j)} G^{(n,j)} \\
&\qquad + e^{-\lambda_s l} \frac{mi I_1 K_1^{(n)}}{M_2^{(n)}} \sum_j I_4^{(s,j)} \frac{I_5^{(j)}}{\sigma_j I_2^{(j)}} + \frac{I_6 K_1^{(n)}}{M_2^{(n)}} e^{-\lambda_s l} I_3^{(s)} \Bigg\} \\
&- \sum \lambda_s D_s \Bigg\{ \left(\frac{H_3}{M_2^{(n)}} e^{-\lambda_s l} - \frac{K_3^{(n)} e^{-\lambda_s l} + K_1^{(n)}}{M_1^{(n)}} \right) \sum_j I_4^{(s,j)} G^{(n,j)} \\
&\qquad + \frac{mi I_1 K_1^{(n)}}{M_2^{(n)}} \sum_j I_4^{(s,j)} \frac{I_5^{(j)}}{\sigma_j I_2^{(j)}} + \frac{I_6 K_1^{(n)}}{M_2^{(n)}} I_3^{(s)} \Bigg\} \\
&+ C_n \left\{ \frac{I_0^{(n)} I_6}{M_1^{(n)}} (K_3^{(n)} - K_1^{(n)} e^{-\lambda_n l}) - \frac{I_6 I_0^{(n)} H_3}{M_2^{(n)}} \right\} - D_n \left\{ \frac{I_0^{(n)} I_6}{M_1^{(n)}} (K_1^{(n)} - K_3^{(n)} e^{-\lambda_n l}) + \frac{I_6 I_0^{(n)} H_3}{M_2^{(n)}} \right\} = 0,
\end{aligned}
$$

$$A_5 = \frac{2A_1 mi I_1 I_6 H_3}{M_0} - \frac{1}{M_0}\Bigg[\sum_n H_3(C_n - D_n e^{-\lambda_n l})\Big\{I_6\lambda_n I_3^{(n)} + mi I_1 \lambda_n \sum_s \frac{I_5^{(s)}}{\sigma_s I_2^{(s)}} I_4^{(n,s)}\Big\}$$
$$+\sum_n H_1(C_n e^{-\lambda_n l} - D_n)\Big\{I_6\lambda_n I_3^{(n)} + mi I_1 \lambda_n \sum_s \frac{I_5^{(s)}}{\sigma_s I_2^{(s)}} I_4^{(n,s)}\Big\}\Bigg],$$

$$A_4 = \frac{1}{H}\Bigg[2A_1 mi I_1 I_6 - mi I_1 \sum_n \frac{I_5^{(n)}}{\sigma_n I_2^{(n)}} \sum_s (C_s - D_s e^{-\lambda_s l}) I_4^{(s,n)}$$
$$- I_6 \sum_s \lambda_s (C_s - D_s e^{-\lambda_s l}) I_3^{(s)} - A_5 H_2\Bigg],$$

$$A_3 = -\frac{1}{mi I_1}\Big[\mu i (A_4 e^{\mu i l} - A_5 e^{-\mu i l}) I_6 - \sum_n \lambda_n (C_n e^{-\lambda_n l} - D_n) I_3^{(n)}\Big],$$

$$A_2 = A_1 + \frac{1}{mi I_1}\Big[\mu i (A_4 - A_5) I_6 - \sum_n \lambda_n (C_n - D_n e^{-\lambda_n l}) I_3^{(n)}\Big],$$

$$B_n = \frac{1}{\sigma_n I_2^{(n)}}\Big[\mu i (A_4 - A_5) I_5^{(n)} - \sum_s \lambda_s (C_s - D_s e^{-\lambda_s l}) I_4^{(s,n)}\Big],$$

$$G_n = \frac{1}{\sigma_n I_2^{(n)}}\Big[-\mu i (A_4 e^{\mu i l} - A_5 e^{-\mu i l}) I_5^{(n)} + \sum_s \lambda_s (C_s e^{-\lambda_s l} - D_s) I_4^{(s,n)}\Big],$$

dont les coefficients I, T se définissent d'une manière analogue à celle de ([1]) et s'expriment en fonction des données. Par exemple

$$I_1 = \frac{1}{2}\left(h + \frac{\operatorname{sh} 2mh}{2m}\right), \qquad T^{(n)} = \mu i \sum_s \frac{I_3^{(n)} I_5^{(s)} - I_6 I_4^{(n,s)}}{\sigma_s}$$

et où les constantes H, M, K s'expriment au moyen de I et T.

Le système obtenu est beaucoup plus complexe que celui traité dans ([1]); nous n'avons pas tranché la question de l'existence et de l'unicité de la solution. Nous avons fait le calcul numérique par une méthode approchée de quelques cas concrets correspondant aux expériences de Jolas, actuellement en cours.

M. J. Kravtchenko a fait observer que l'approximation linéaire n'est valable que si la profondeur relative est assez grande et la cambrure assez faible sur le seuil. Sinon, la prise en compte des termes non linéaires devient indispensable; la théorie correspondante exige des calculs laborieux, mais permet d'expliquer l'apparition d'harmoniques à l'aval de l'obstacle, confirmée par les expériences de Jolas.

Le problème linéaire ci-dessus est un cas particulier de celui des seiches linéaires planes, en profondeur variable. Dans le cas des plages à pente continue, on doit à M. Roseau ([3]) quelques formules résolutives exactes et très élégantes, dont l'auteur a fait une étude qualitative approfondie. Dans notre cas, la pente du canal présente quatre points de discontinuité.

(*) Séance du 16 mars 1959.
(1) K. TAKANO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3580.
(2) K. TAKANO, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 673.
(3) M. ROSEAU, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 275, 1952.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Soufflerie pour l'étude de jets chauds et de leurs échanges thermiques avec une paroi peu conductrice.* Note de M. **JEAN MATHIEU**, présentée par M. Henri Villat.

Une installation a été réalisée ayant pour objet l'étude de l'évolution d'un jet d'air chaud sur une plaque plane et la détermination des échanges thermiques entre ce jet et la plaque pour différentes configurations géométriques.

Le circuit aérodynamique comprend essentiellement :

— un ventilateur qui fournit un débit de 0,5 m^3/s sous une pression de 800 cpz;

— une batterie de chauffe de 72 kW, suivie d'une chambre de prémélange;

— un jeu de tuyaux flexibles qui assurent la liaison entre la batterie fixe et la buse réglable;

— une chambre de mélange et une chambre de tranquillisation avec un filtre précédant la buse;

— une buse d'épaisseur e variable (e : 4, 5, 6 mm) de 0,8 m de large;

— une plaque fluxmétrique de 0,9 m de large et 1,6 m de long;

— un circuit de reprise qui rejette hors du local d'essais le mélange d'air chaud et d'air ambiant.

Le circuit hydraulique sert à refroidir la face inférieure de la plaque fluxmétrique. Un bac à niveau constant assure la permanence du débit.

Les caractéristiques aérothermiques du jet à la sortie de la buse sont les suivantes :

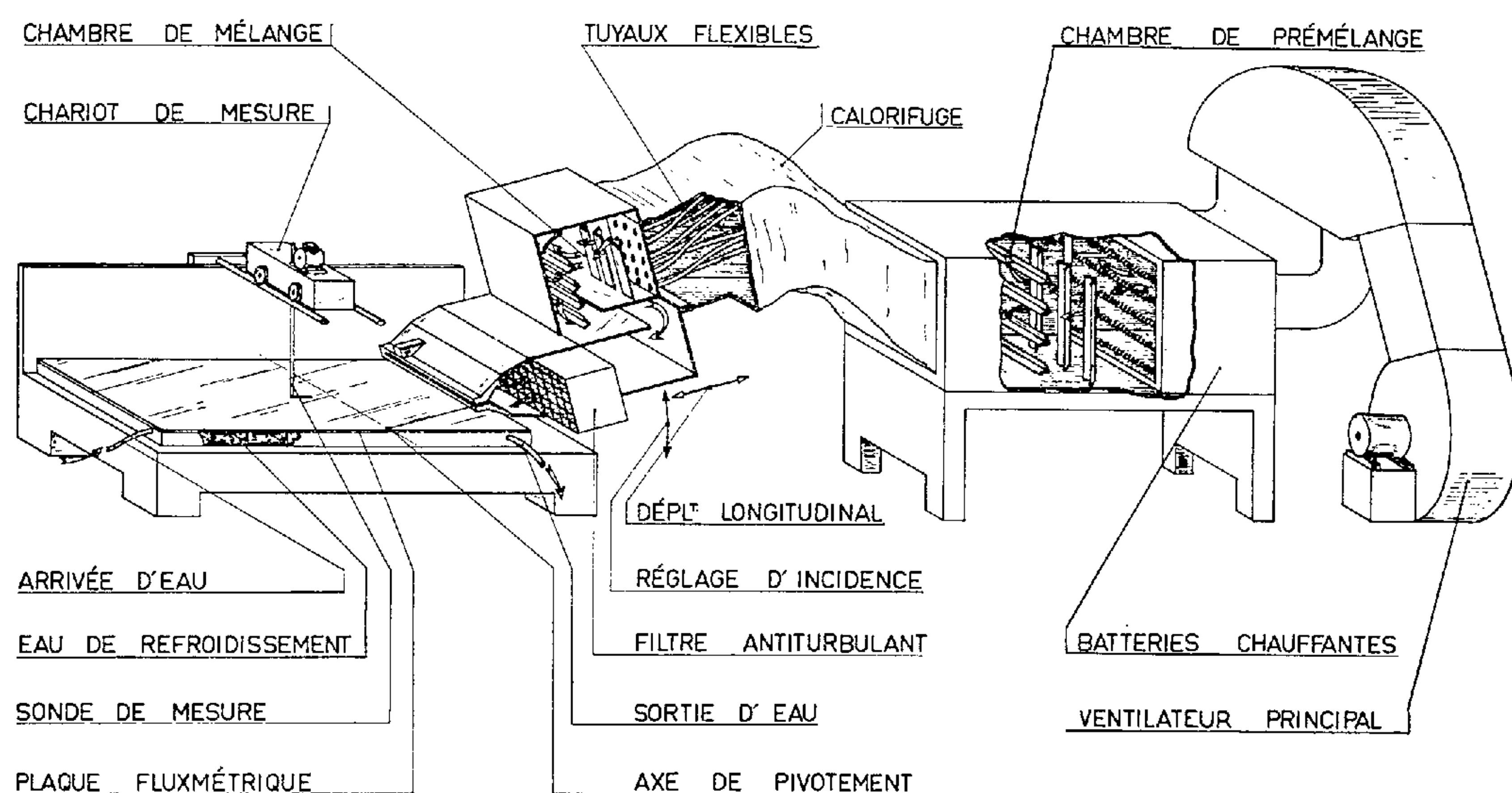
— vitesse continûment réglable de 20 m/s à 120 m/s;

— température également réglable de la température ambiante T_a à $T_a + 120^\circ$ C.

Le convergent qui permet le passage de la chambre de tranquillisation à la buse a un rapport de contraction de l'ordre de 40, ce qui assure une répartition uniforme des vitesses à la sortie du jet à $\pm$ 0,5 % près.

Sur 250 mm de part et d'autre du plan de symétrie transversal du jet, la répartition des températures est uniforme à $\pm$ 0,5° C près. Cette répartition homogène est obtenue au moyen d'ailettes de guidage placées en amont de la batterie chauffante et des deux chambres de mélange. Des éléments chauffants alimentés par l'intermédiaire d'un alternostat sont

disposés sur une demi-section de la batterie; ils permettent de rendre parfaitement symétrique par rapport à l'axe du jet la répartition des températures. Les couches limites thermiques qui naissent sur les parois métalliques constituant la buse provoquent transversalement une chute de quelques degrés au voisinage de ces parois, malgré l'isolement thermique. Étant donné les dimensions de l'installation, ces couches ne peuvent pas être commodément éliminées.



On s'affranchit des fluctuations de tension du réseau :

— en ce qui concerne la vitesse de l'air à la sortie de la buse, grâce à une régulation de vitesse du moteur d'entraînement du ventilateur principal, les variations de vitesse moyenne du jet restent alors inférieures à $\pm$ 1 % environ;

— en ce qui concerne la température de l'air, par régulation de la batterie à partir de la température du jet; les variations de température moyennes restent alors inférieures à $\pm$ 0,5° C.

La température ambiante est maintenue constante à $\pm$ 0,5° C en agissant manuellement sur un registre d'admission d'air chaud placé en aval du ventilateur de reprise.

La position géométrique de la buse par rapport à la plaque est repérée à partir de l'intersection du plan de symétrie longitudinal de la buse avec la plaque. On définit l'angle α du jet avec la plaque, et la distance d de l'orifice à la plaque.

L'angle α est déterminé grâce à des portées de références montées sur la buse et parallèles aux lèvres de celle-ci. La droite d'intersection des deux plans passe exactement par l'axe de rotation des deux bras portant la buse.

L'installation permet les possibilités géométriques suivantes :

$$6^\circ < \alpha < 35^\circ,$$
$$120\text{ mm} < d < 250\text{ mm}$$

mais toutes les combinaisons indiquées ci-dessus entre α et d ne sont pas possibles.

(1) M. Jakob, R. M. Rose et M. Speilmann, *Trans. A. S. M. E.*, 72, 1950, p. 859-867.
(2) K. P. Perry, *Proc. Inst. Mech. Engrs*, 168, 1954, p. 775-784.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur l'origine du terme séculaire pur de la perturbation du troisième ordre des grands axes.* Note (*) de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. André Danjon.

Dans une précédente Note dont nous conservons les notations (1), nous avons indiqué l'origine du terme séculaire pur introduit dans la perturbation du troisième ordre des grands axes $\delta^3 a$ par la partie séculaire de la fonction perturbatrice. On indique ici l'origine du terme séculaire pur introduit dans $\delta^3 a$ par la partie périodique de la fonction perturbatrice.

1. On rappelle la relation

$$\mathfrak{T}(R_1) = \text{partie périodique de } R_1 = \sum_{\alpha,\beta} [M_{\alpha,\beta} \sin(\alpha l + \beta l') + N_{\alpha,\beta} \cos(\alpha l + \beta l')],$$

α et β décrivant chacun l'ensemble Z des entiers rationnels et n'étant pas simultanément nuls. On pose $\alpha' n + \beta' n' = A'$, $\alpha + \alpha' = \alpha''$, $\beta + \beta' = \beta''$, $A + A' = A''$ et $M_{\alpha,\beta} = M$, $M_{\alpha',\beta'} = M'$, $M_{\alpha+\alpha',\beta+\beta'} = M''$ avec les égalités analogues pour les N. On pose en outre $\sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} = \sum_4$.

2. $\mathfrak{T}(R_1)$ introduit dans la partie (L) de $(\delta^3 L)_{\delta_1}$ qui ne contient que les perturbations de la planète troublée P — soit $(L)_P$ — le terme séculaire pur

$$\begin{aligned} m'^3 \frac{t}{4} \sum_4 \frac{\alpha\alpha''}{AA'} \Bigg\{ & \frac{\partial M}{\partial L} \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial M''}{\partial L} + N' \frac{\partial N''}{\partial L} \right) + |M', N''| - |N', M''| \\ & + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha'\alpha''}{A'} (M'M'' + N'N'') + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} M'' + \frac{\partial N'}{\partial L} N''' \right) \Bigg] \\ & + \frac{\partial N}{\partial L} \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial N''}{\partial L} - N' \frac{\partial M''}{\partial L} \right) - |M', M''| - |N', N''| \\ & + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha'\alpha''}{A'} (M'N'' - N'M'') + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} N'' - \frac{\partial N'}{\partial L} M'' \right) \Bigg] \Bigg\}. \end{aligned}$$

Il introduit dans la partie $(G)_p$ de $(\delta^3 L)_{5_1}$ le terme séculaire pur

$$
\begin{aligned}
m'^3 \frac{t}{4} \sum_{4} \frac{\alpha}{AA'} \Bigg\{ \quad & \frac{\partial M}{\partial G} \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial^2 N''}{\partial L\, \partial g} - N' \frac{\partial^2 M''}{\partial L\, \partial g} \right) - \left| M', \frac{\partial M''}{\partial g} \right| - \left| N', \frac{\partial N''}{\partial g} \right| \\
& \qquad + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial g} - \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial g} \right) + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha' \alpha''}{A'} \left(M' \frac{\partial N''}{\partial g} - N' \frac{\partial M''}{\partial g} \right) \Bigg] \\
& - \frac{\partial N}{\partial G} \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial^2 M''}{\partial L\, \partial g} + N' \frac{\partial^2 N''}{\partial L\, \partial g} \right) + \left| M', \frac{\partial N''}{\partial g} \right| - \left| N', \frac{\partial M''}{\partial g} \right| \\
& \qquad + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial g} + \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial g} \right) + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha' \alpha''}{A'} \left(M' \frac{\partial M''}{\partial g} + N' \frac{\partial N''}{\partial g} \right) \Bigg] \Bigg\}
\end{aligned}
$$

et, dans la partie $(l)_p$ de $(\delta^3 L)_{5_1}$, le terme séculaire pur

$$
\begin{aligned}
m'^3 \frac{t}{4} \sum_{4} \frac{\alpha^2}{AA'} \Bigg[\quad & \frac{\alpha''}{A} \frac{3\mu^2}{L^4} \Bigg\{ M \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial M''}{\partial L} + N' \frac{\partial N''}{\partial L} \right) + | M', N'' | - | N', M'' | \\
& \qquad + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha' \alpha''}{A'} (M'M'' + N'N'') + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} M'' + \frac{\partial N'}{\partial L} N'' \right) \Bigg] \\
& \qquad + N \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial N''}{\partial L} - N' \frac{\partial M''}{\partial L} \right) - | M', M'' | - | N', N'' | \\
& \qquad\qquad + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha' \alpha''}{A'} (M'N'' - N'M'') + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} N'' - \frac{\partial N'}{\partial L} M'' \right) \Bigg] \Bigg\} \\
& - \frac{\alpha' \alpha''}{A''} \frac{6\mu^2}{L^5} \left\{ M (M'M'' + N'N'') + N (M'N'' - N'M'') \right\} \\
& + M \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial^2 M''}{\partial L^2} + N' \frac{\partial^2 N''}{\partial L^2} \right) + \left| M', \frac{\partial N''}{\partial L} \right| - \left| N', \frac{\partial M''}{\partial L} \right| \\
& \qquad + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial L} + \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial L} \right) + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha' \alpha''}{A'} \left(M' \frac{\partial M''}{\partial L} + N' \frac{\partial N''}{\partial L} \right) \Bigg] \\
& + N \Bigg[\alpha' \left(M' \frac{\partial^2 N''}{\partial L^2} - N' \frac{\partial^2 M''}{\partial L^2} \right) - \left| M', \frac{\partial M''}{\partial L} \right| - \left| N', \frac{\partial N''}{\partial L} \right| \\
& \qquad + \alpha'' \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial L} - \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial L} \right) + \frac{3\mu^2}{L^4} \frac{\alpha' \alpha''}{A'} \left(M' \frac{\partial N''}{\partial L} - N' \frac{\partial M''}{\partial L} \right) \Bigg] \Bigg].
\end{aligned}
$$

$\mathfrak{T}(R_1)$ introduit en outre dans la partie $1/m \int \partial^3 R^{(1)} / \partial l \partial L \partial G \times \delta L \delta G \times dt$ de $(\delta^3 L)_{5_1}$ — soit (LG) — le terme séculaire pur

$$
m'^3 \frac{t}{4} \sum_{4} \frac{\alpha \alpha'}{A'A''} \left\{ \frac{\partial^2 M}{\partial L\, \partial g} \left(M' \frac{\partial N''}{\partial g} - N' \frac{\partial M''}{\partial g} \right) - \frac{\partial^2 N}{\partial L\, \partial g} \left(M' \frac{\partial M''}{\partial g} + N' \frac{\partial N''}{\partial g} \right) \right\}.
$$

Il introduit dans les parties (L^2), (Gg), (lG), (lL) de $(\delta^3 L)_{5_1}$ les termes séculaires purs respectifs

$$
m'^3 \frac{t}{4} \sum_{4} \frac{\alpha \alpha' \alpha''}{A'A''} \left\{ \frac{\partial^2 M}{\partial L^2} (M'M'' + N'N'') + \frac{\partial^2 N}{\partial L^2} (M'N'' - N'M'') \right\},
$$

$$
m'^3 \frac{t}{4} \sum_{4} \frac{\alpha}{A'A''} \left\{ \frac{\partial^2 M}{\partial G\, \partial g} \left(- \frac{\partial M'}{\partial g} \frac{\partial M''}{\partial G} - \frac{\partial N'}{\partial g} \frac{\partial N''}{\partial G} \right) + \frac{\partial^2 N}{\partial G\, \partial g} \left(\frac{\partial M'}{\partial g} \frac{\partial N''}{\partial G} - \frac{\partial N'}{\partial g} \frac{\partial M''}{\partial G} \right) \right\},
$$

$$m'^3 \frac{t}{4} \sum_4 \frac{\alpha^2}{A'A''} \left[\frac{\alpha'}{A'} \frac{3\mu^2}{L^4} \left\{ - \frac{\partial M}{\partial G} \left(M' \frac{\partial N''}{\partial g} - N' \frac{\partial M''}{\partial g} \right) + \frac{\partial N}{\partial G} \left(M' \frac{\partial M''}{\partial g} + N' \frac{\partial N''}{\partial g} \right) \right\} \right.$$
$$\left. - \frac{\partial M}{\partial G} \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial g} - \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial g} \right) + \frac{\partial N}{\partial G} \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial g} + \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial g} \right) \right],$$
$$m'^3 \frac{t}{4} \sum_4 \frac{\alpha^2 \alpha'}{A'A''} \left[\frac{\alpha''}{A''} \frac{3\mu^2}{L^4} \left\{ \frac{\partial M}{\partial L} (M'M'' + N'N'') + \frac{\partial N}{\partial L} (M'N'' - N'M'') \right\} \right.$$
$$\left. + \frac{\partial M}{\partial L} \left(M' \frac{\partial M''}{\partial L} + N' \frac{\partial N''}{\partial L} \right) + \frac{\partial N}{\partial L} \left(M' \frac{\partial N''}{\partial L} - N' \frac{\partial M''}{\partial L} \right) \right]$$

et il introduit dans la partie (l^2) de $(\delta^3 L)_{5_1}$ le terme séculaire pur

$$m'^3 \frac{t}{4} \sum_4 \frac{\alpha^3}{A'A''} \left[\frac{\alpha'\alpha''}{A'A''} \frac{9\mu^4}{L^8} \{ - M(M'M'' + N'N'') - N(M'N'' - N'M'') \} \right.$$
$$- \frac{\alpha'}{A'} \frac{6\mu^2}{L^4} \left\{ M \left(M' \frac{\partial M''}{\partial L} + N' \frac{\partial N''}{\partial L} \right) + N \left(M' \frac{\partial N''}{\partial L} - N' \frac{\partial M''}{\partial L} \right) \right\}$$
$$\left. - M \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial L} + \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial L} \right) - N \left(\frac{\partial M'}{\partial L} \frac{\partial N''}{\partial L} - \frac{\partial N'}{\partial L} \frac{\partial M''}{\partial L} \right) \right].$$

Des trois premiers termes séculaires purs ci-dessus, on déduit aisément les termes séculaires purs introduits par $\mathfrak{T}(R_1)$ dans les 9 parties $(\Theta)_P$, $(g)_P$, $(\theta_1)_P$, $(L')_P$, ..., $(\theta'_1)_P$ de $(\delta^3 L)_{5_1}$ qui ne contiennent que les perturbations de P et dans les 12 parties $(L)_{P'}$, ..., $(\theta'_1)_{P'}$ de $(\delta^3 L)_{5_1}$ qui ne contiennent que les perturbations de la planète troublante P′. Des six derniers termes séculaires purs ci-dessus on déduit aisément les termes séculaires purs introduits par $\mathfrak{T}(R_1)$ dans les $78 - 6 = 72$ parties de $(\delta^3 L)_{5_1}$ autres que (LG), (L^2), (Gg), (lG), (lL), (l^2).

3. Le terme séculaire pur $\mathfrak{U}$ introduit par $\mathfrak{T}(R_1)$ dans $(\delta^3 L)_{5_1}$ et dans $\delta^3 a$ et calculé dans notre thèse [2] résulte des $3 + 6 = 9$ termes séculaires purs écrits ci-dessus et des $9 + 12 + 72 = 93$ termes séculaires purs qui s'en déduisent. $\mathfrak{T}(R_1)$ n'introduit aucun terme séculaire pur dans la partie de $(\delta^3 L)_{5_1}$ qui contient à la fois les perturbations de P et de P′. Il introduit dans la partie de $(\delta^3 L)_{5_1}$ qui ne contient que les perturbations de P — les entiers rationnels $-\alpha-\alpha'$, $-\beta-\beta'$, α', β' et $-\alpha-\alpha'$, $-\beta-\beta'$, α, β ou leurs symétriques $\alpha+\alpha'$, $\beta+\beta'$, $-\alpha'$, $-\beta'$ et $\alpha+\alpha'$, $\beta+\beta'$, $-\alpha$, $-\beta$ décrivant Z en même temps que α, β, α', β' — le terme séculaire pur de rang 2 [3]

$$\mathfrak{U}_P = m'^3 \frac{t}{8} \frac{d^2 n}{dL^2} \sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} \frac{\alpha\alpha'(\alpha+\alpha')^2}{AA'(A+A')} M_{\alpha,\beta} M_{\alpha',\beta'} M_{\alpha+\alpha',\beta+\beta'},$$

$\mathfrak{U}_P$ provenant de la partie de $(l)_P$ qui contient $(\delta L)^2$. Le terme séculaire pur $\mathfrak{U}_{P'}$, de rang 2 introduit par $\mathfrak{T}(R_1)$ dans la partie de $(\delta^3 L)_{5_1}$ ne contenant que les perturbations de P′ provient de même de la partie de $(l')_{P'}$ qui contient $(\delta L')^2$.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1294.

(2) J. Meffroy, *Bull. Astron.*, 19, fasc. 1, 2, 3, 1955, chap. IV, § 67, p. 181 et § 70, p. 185.

(3) H. Poincaré, *Leçons de Mécanique céleste*, 1, 1905, chap. V, § 104, p. 129 et chap. XI, § 185, p. 306.

ASTRONOMIE. — *Détermination de magnitudes absolues par la méthode d'Öhman.* Note (*) de Mlle **Nicole Martin**, présentée par M. André Danjon.

Nous sommes engagés dans un long travail de mesures de vitesses radiales d'étoiles faibles. La valeur de ces données sera fortement accrue si l'on peut déterminer la distance des étoiles mesurées. La détermination des magnitudes absolues paraît la voie la plus expéditive. La classification de Morgan résoud ce problème de façon satisfaisante pour les étoiles plus avancées que A 5. Mais elle est difficilement applicable aux étoiles moins avancées. En effet, la comparaison directe des spectres étudiés avec des spectres types n'est pas assez précise.

Y. Öhman (1) a montré que si l'on enregistre un spectre avec un microphotomètre ayant une fente suffisamment large pour englober l'ensemble de la raie, la profondeur du tracé de la raie est une fonction définie de la largeur équivalente. Celle-ci est une fonction simple de la luminosité intrinsèque de l'étoile. Considérons un enregistrement spectral (*fig.* 1), si nous connaissons la courbe de noircissement de la plaque, il est possible de transformer les ordonnées en magnitudes monochromatiques. Nous déterminons ces valeurs pour les longueurs d'onde H_γ et H_δ d'une part, pour les régions spectrales 4 400, 4 260 et 4140, 4 050 d'autre part.

Öhman a montré que les quantités

$$H_\gamma = m\, H_\gamma - \frac{1}{2}(m_{4400} + m_{4260}),$$

$$H_\delta = m\, H_\delta - \frac{1}{2}(m_{4140} + m_{4050})$$

sont des fonctions définies des largeurs équivalentes des raies H_γ et H_δ et m la magnitude monochromatique. Nos courbes de noircissement ont été déterminées par la mesure des intensités monochromatiques pour $\lambda = 4\,215$ Å à l'aide de magnitudes connues, déterminées spécialement pour nous. Ultérieurement, un étalonnage de la plaque permettra d'éviter la connaissance de magnitudes stellaires.

L'appareil utilisé à l'Observatoire de Marseille est un photomètre à iris de Sartorius (2) dans lequel l'iris a été remplacé par un diaphragme rectan-

gulaire fixe, dont la largeur correspond à 26 Å. Trente-six étoiles de la S. A. 19 ont ainsi été mesurées, les mesures effectuées sur les différents clichés sont en bon accord.

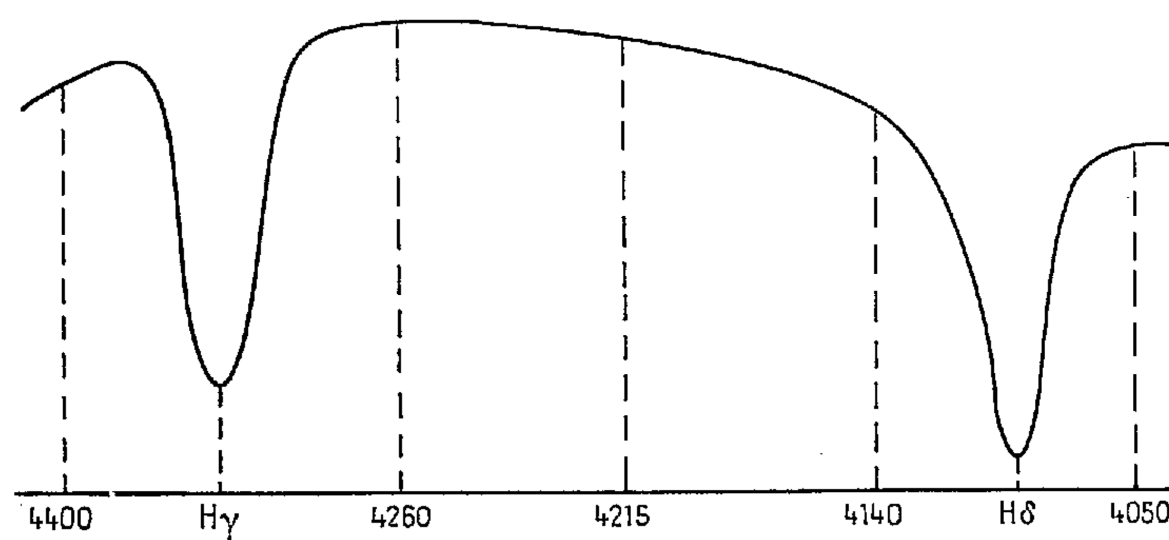


Fig. 1.

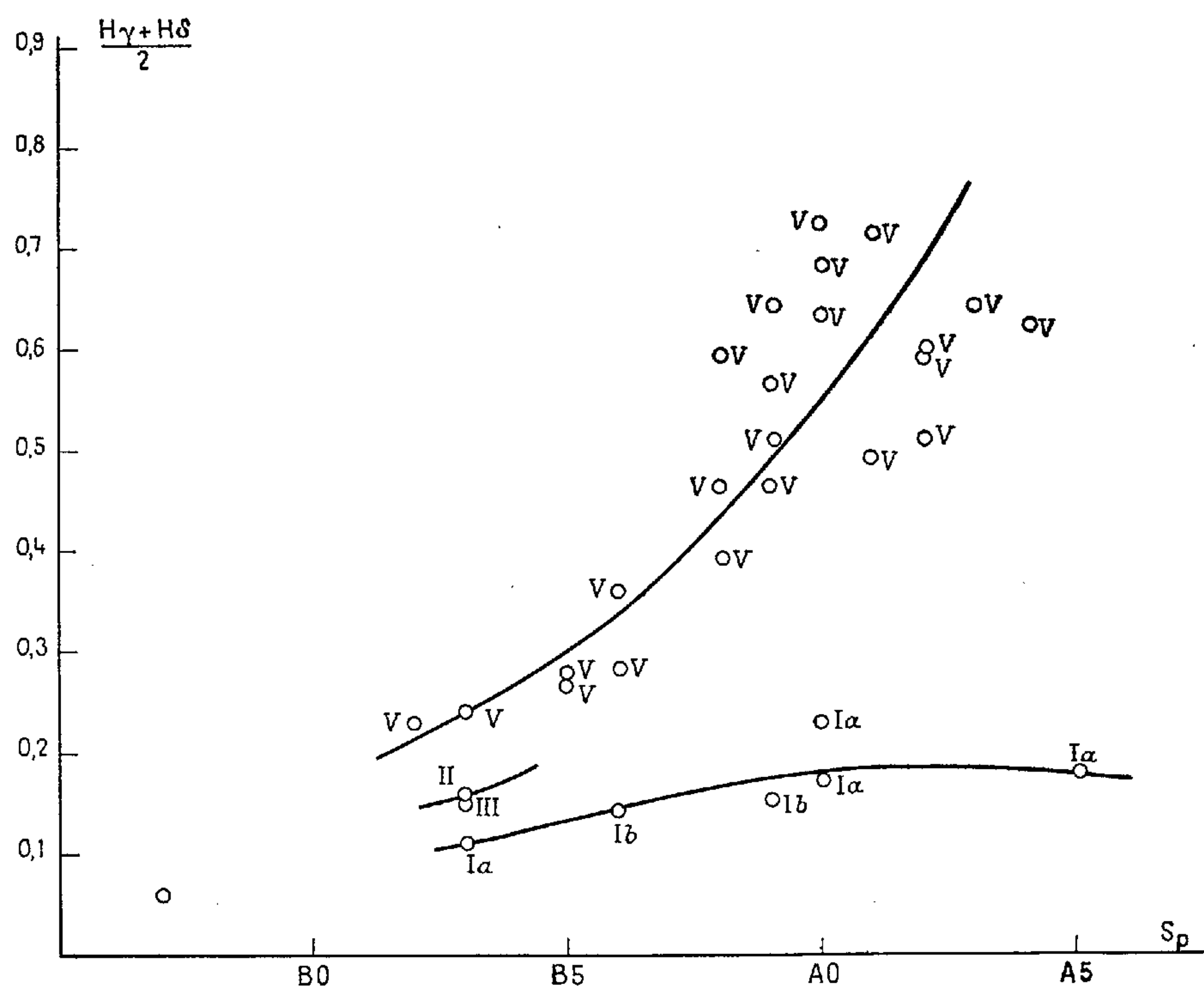


Fig. 2.

Portons en abscisse les types spectraux de ces étoiles déterminés à l'Observatoire de Marseille, en ordonnées la quantité $(H_\gamma + H_\delta)/2$ les étoiles de classe de luminosité IV et V se placent sur une courbe, les étoiles de classe II et III sur une autre, les étoiles de classe I *a* et I *b* sur une troisième (*fig.* 2). Ces trois courbes sont très proches les unes des autres vers B 0 et se séparent nettement à partir de B 5. $(H_\gamma + H_\delta)/2$ est voisin

de 0,15 pour les étoiles de classe I *a* et I *b*, quel que soit le type spectral; ce coefficient varie de 0,22 à 0,75 lorsque le type spectral varie de B 0 V à A 2 V.

On sait que pour les étoiles de classe 0, B et A 0 à A 5, la largeur des raies de l'hydrogène est une fonction de la seule magnitude absolue ([3]).

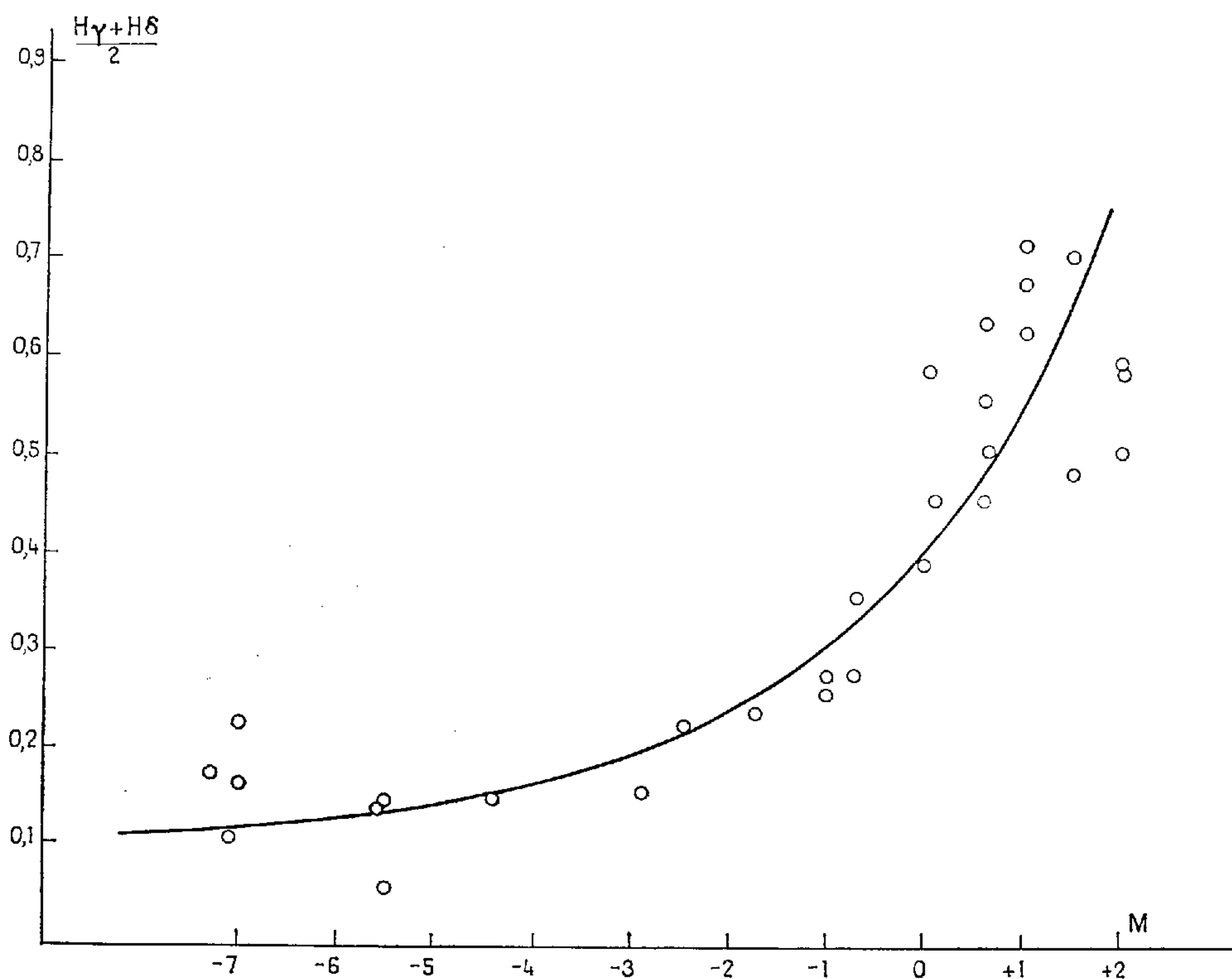


Fig. 3.

Ceci est représenté par notre figure 3 dans laquelle nous avons porté la largeur des raies en fonction de la magnitude absolue définie dans l'article de H. L. Johnson et B. Iriarte ([4]). Nos classifications spectrales nous ont permis de déterminer la magnitude absolue. Il est donc possible de déterminer les magnitudes absolues des étoiles B-A avec assez de précision à partir de la mesure de $(H_\gamma + H_\delta)/2$. La méthode est rapide et paraît sûre.

(*) Séance du 16 mars 1959.

([1]) Y. ÖHMAN, *Medd. Astr. Obs. Uppsala*, n° 33, 1927, p. 23.

([2]) H. HAFFNER, *Veröffentlichungen der Universitäts-Sternwarte zu Göttingen*, n° 106, 1953.

([3]) Ch. FEHRENBACH, *Handbuch der Physik*, 1957, p. 26.

([4]) H. L. JOHNSON et B. IRIARTE, *Lowell Observatory*, Bull. n° 9, IV, n° 3.

RELATIVITÉ. — *Sur l'hydrodynamique en théorie de Jordan-Thiry.*
Note de (*) M. **Robert Vallée**, présentée par M. Georges Darmois.

On essaie, dans le cadre de la théorie unitaire de Jordan-Thiry, d'étendre [1] au cas du fluide parfait certains des résultats obtenus dans le cas du schéma matière pure.

Dans le cadre de la théorie unitaire de Jordan-Thiry, de métrique $\gamma_{\alpha\beta}$, on appellera fluide parfait pentadimensionnel un schéma défini, dans V_5, par le tenseur d'impulsion-énergie $r v_\alpha v_\beta - q\gamma_{\alpha\beta}$, où r et q sont des scalaires et v_α les composantes covariantes d'un vecteur de carré scalaire égal à ε ($\varepsilon = \pm 1$), tangent aux lignes de courant pentadimensionnelles du fluide. On suppose qu'il existe entre r et q une relation $r = \varphi(q)$; le fluide considéré sera par suite dit holonome (au sens où l'on entend ce terme dans V_4) et son indice sera défini par

$$\Phi = \exp \varepsilon \int_{q_0}^{q} \frac{du}{\varphi(u)}. \tag{1}$$

L'existence dans V_5 d'un groupe à un paramètre d'isométries globales entraîne l'invariance, par les transformations du groupe, du vecteur v_α et des scalaires r, q et Φ.

1. On écrit, dans V_5, les équations d'Einstein sous la forme

$$S_{\alpha\beta} = r v_\alpha v_\beta - q\gamma_{\alpha\beta}.$$

Les propriétés de conservation du tenseur $S_{\alpha\beta}$ ont pour conséquence les équations suivantes :

$$D_\alpha(r v^\alpha) = r v^\alpha \partial_\alpha \log\Phi, \tag{2}$$

$$v^\alpha D_\alpha v_\beta = (\varepsilon\gamma^\alpha{}_\beta - v^\alpha v_\beta)\, \partial_\alpha \log\Phi, \tag{3}$$

où D_α est le symbole de la dérivation covariante dans V_5. Les équations (3) expriment que les lignes de courant pentadimensionnelles (sans restriction sur le signe que prend sur elles le $d\sigma^2$ de la variété) sont extrémales de l'intégrale

$$\int_{P_0}^{P_1} \Phi\, d\sigma = \int_{V_0}^{V_1} \Phi \sqrt{\gamma_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha \dot{x}^\beta}\, d\lambda \tag{4}$$

pour des variations à extrémités fixes. Ces lignes sont donc des géodésiques de la variété V_5 munie de la métrique

$$d\check{\sigma}^2 = \Phi^2\, d\sigma^2 = \check{\gamma}_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta.$$

Il en résulte que le système différentiel aux lignes de courant penta-

dimensionnelles admet l'invariant intégral relatif $\int_\Gamma \Phi v_\alpha \, dx^\alpha$ et l'invariant intégral absolu correspondant.

2. Le procédé de descente de la variété V_5 à la variété V_4 fait passer des extrémales de $\int_{V_0}^{V_1} \sqrt{\overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha \dot{x}^\beta}\, d\lambda$, correspondant à la valeur h de l'intégrale première

$$\partial_{\dot{0}} \sqrt{\overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha \dot{x}^\beta} = \Phi v_0 \sqrt{\varepsilon} = h,$$

aux extrémales de

$$\int_{V_0}^{V_1} \left(\sqrt{1 - \frac{h^2}{\overset{*}{\gamma}_{00}}} \sqrt{\overset{*}{g}_{ij}\dot{x}^i \dot{x}^j} + h \frac{\overset{*}{\gamma}_{0i}}{\overset{*}{\gamma}_{00}} \dot{x}^i \right) d\lambda$$

(les indices grecs varient de 0 à 4, les indices latins de 1 à 4). En tenant compte des relations

$$\overset{*}{\gamma}_{00} = -\Phi^2 \xi^2, \qquad \overset{*}{g}_{ij} = \overset{*}{\gamma}_{ij} - \frac{\overset{*}{\gamma}_{0i}\overset{*}{\gamma}_{0j}}{\overset{*}{\gamma}_{00}} = \Phi^2 g_{ij}, \qquad \frac{\overset{*}{\gamma}_{0i}}{\overset{*}{\gamma}_{00}} = \frac{\gamma_{0i}}{\gamma_{0j}} = \beta \varphi_i,$$

où g_{ij} est le tenseur métrique de V_4, φ_i le potentiel vecteur électromagnétique, les extrémales à considérer dans V_4 sont celles de l'intégrale

$$\int_{V_0}^{V_1} \left(\sqrt{1 + \frac{h^2}{\Phi^2 \xi^2}} \, \Phi \sqrt{g_{ij}\dot{x}^i \dot{x}^j} + \beta h \varphi_i \dot{x}^i \right) d\lambda.$$

Si l'on adopte pour V_4 la métrique d'univers

$$d\bar{s}^2 = \xi \, ds^2 = \bar{g}_{ij} \, dx^i \, dx^j$$

et si l'on pose $h = h_1 \sqrt{\varepsilon}$, les extrémales sont celles de l'intégrale

$$(5) \qquad \int_{M_0}^{M_1} \sqrt{\varepsilon + \frac{h_1^2}{\Phi^2 \xi^2}} \, \frac{\Phi}{\sqrt{\xi}} \, d\bar{s} + h_1 \beta \varphi, \qquad \varphi = \varphi_i \, dx^i,$$

pour des variations à extrémités fixes. Ces courbes sont les lignes de courant spatiotemporelles, orientées dans le temps, du fluide de V_4 obtenu par descente à partir du fluide parfait et holonome de V_5. Le système différentiel de ces lignes de courant admet l'invariant intégral relatif $\int_C [(\Phi/k_1)\, \bar{u}_i + \varphi_i] \, dx^i$, où k_1 est égal à $(h_1 \beta \sqrt{\xi})/\sqrt{\varepsilon + [h_1^2/(\Phi^2 \xi^2)]}$, et l'invariant intégral absolu correspondant.

3. Considérons deux arcs infinitésimaux se correspondant par « projection », l'un appartenant à une ligne de courant du fluide pentadimensionnel, l'autre à la ligne de courant spatiotemporelle correspondante du fluide de V_4. Le rapport des longueurs de ces deux arcs est

$$\frac{d\sigma}{d\bar{s}} = \frac{1}{\sqrt{\xi} \sqrt{1 + \varepsilon \frac{h_1}{\Phi^2 \xi^2}}}.$$

Il en résulte que le vecteur vitesse unitaire du fluide pentadimensionnel s'exprime, en fonction du vecteur vitesse unitaire au point homologue du fluide projeté et des scalaires h_1, ξ et Φ, par les relations

$$v_{\underline{i}} = \frac{1}{\sqrt{\xi}}\sqrt{\varepsilon + \frac{h_1^2}{\Phi^2\xi^2}}\,\overline{u}_{\underline{i}}, \qquad v_{\underline{0}} = \frac{h_1}{\Phi\xi},$$

valables en repère orthonormé adapté. Les équations d'Einstein écrites, dans V_5, en repère orthonormé adapté, permettent d'exprimer la densité ρ, la pression p et la densité de charge μ du fluide parfait, chargé (mais non holonome) de V_4. On trouve

$$(6) \qquad \rho + p = \frac{2}{\beta^2}\frac{r}{\xi}\left(\varepsilon + \frac{h_1^2}{\Phi^2\xi^2}\right), \qquad p = \frac{2}{\beta^2}\frac{q}{\xi}, \qquad \mu = \frac{2}{\beta}\frac{r}{\sqrt{\xi}}\frac{h_1}{\Phi}\sqrt{\varepsilon + \frac{h_1^2}{\Phi^2\xi^2}}.$$

Les équations obtenues dans V_4, à partir des équations d'Einstein écrites dans V_5, sont en repères orthonormés adaptés

$$(7) \qquad \overline{S}_{\underline{i}\underline{j}} + \frac{3}{2}\left(\frac{1}{2}g_{\underline{i}\underline{j}}\,\Delta_1 \log\xi - \partial_{\underline{i}}\log\xi\,\partial_{\underline{j}}\log\xi\right) = \frac{\beta^2}{2}\left[(\rho + p)\,\overline{u}_{\underline{i}}\overline{u}_{\underline{j}} - p\overline{g}_{\underline{i}\underline{j}} + \overline{\tau}'_{\underline{i}\underline{j}}\right],$$

$$(8) \qquad \overline{\nabla}_{\underline{j}}\overline{H}^{\underline{j}}{}_{\underline{i}} = \mu\overline{u}_{\underline{i}},$$

$$(9) \qquad \overline{\Delta}_2 \log\xi + \frac{\beta^2}{2}(\overline{H}, \overline{F}) = \frac{1}{3}\frac{\beta^2}{2}\left[\rho\,\frac{1 + \dfrac{3\varepsilon h_1^2}{\xi^2\Phi^2}}{1 + \dfrac{\varepsilon h_1^2}{\xi^2\Phi^2}} - p\,\frac{1 - \dfrac{\varepsilon h_1^2}{\xi^2\Phi^2}}{1 + \dfrac{\varepsilon h_1^2}{\xi^2\Phi^2}}\right],$$

où l'on a posé

$$\overline{H}_{\underline{i}\underline{j}} = \xi^3 F_{\underline{i}\underline{j}} = \xi^3(\partial_{\underline{i}}\varphi_{\underline{j}} - \partial_{\underline{j}}\varphi_{\underline{i}}), \qquad \tau'_{\underline{i}\underline{j}} = \frac{1}{4}\overline{g}_{\underline{i}\underline{j}}\overline{H}_{\underline{k}\underline{l}}\overline{F}^{\underline{k}\underline{l}} - \overline{F}_{\underline{i}}{}^{\underline{h}}\overline{H}_{\underline{j}\underline{k}}.$$

Si l'on fait $\Phi = 1$ on retrouve le cas du schéma matière pure chargée ([3]) obtenu à partir de la théorie de Jordan-Thiry. Si l'on fait de plus $\xi = 1$ on retrouve le cas du schéma matière pure chargée en théorie de la Relativité générale.

(*) Séance du 16 mars 1959.

([1]) Une étude a été faite, dans cette direction, par R. Guy, *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa*, 3e série, 10, 1956, p. 91-117.

([2]) F. Hennequin, *Étude mathématique des approximations en Relativité générale et en théorie unitaire de Jordan-Thiry* (*Thèse*, Paris, 1956, p. 52-53); Gauthier-Villars, Paris, 1958.

([3]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 198-206.

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Conditions de continuité et équations de choc.* Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

La vérification au sens des distributions des équations de la Relativité générale impose la continuité des dérivées premières des potentiels. Les identités de Bianchi donnent les équations des chocs. Application aux fluides chargés de conductivité infinie.

Les équations d'Einstein s'écrivent

$$S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} R = \chi T_{\alpha\beta},$$

où χ est une constante, $R_{\alpha\beta}$ le tenseur de Ricci de la variété espace-temps de métrique hyperbolique normale

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$$

et $T_{\alpha\beta}$ le tenseur d'impulsion énergie relatif à la distribution de matière envisagée.

1. Nous supposerons que dans un ouvert Ω les potentiels $g_{\alpha\beta}$ sont des fonctions dérivables des coordonnées locales d'espace-temps et que leurs dérivées sont des fonctions continues, sauf à la traversée d'une hypersurface S continûment différentiable où elles admettent une discontinuité de première espèce. La quantité (on pose $\partial/\partial x^\alpha = \partial_\alpha$)

$$R_{\lambda\mu} \equiv \partial_\alpha \Gamma^\alpha_{\lambda\mu} - \partial_\lambda \Gamma^\alpha_{\mu\alpha} + \Gamma^\alpha_{\lambda\mu} \Gamma^\beta_{\alpha\beta} - \Gamma^\beta_{\alpha\lambda} \Gamma^\alpha_{\beta\mu}$$

est alors une distribution dans Ω qu'on peut mettre sous la forme de la somme d'une dérivée de fonction continue et d'une mesure singulière portée par S, de densité superficielle $l_\alpha [\Gamma^\alpha_{\lambda\mu}] - l_\lambda [\Gamma^\alpha_{\mu\alpha}]$, si l'on désigne par l_α les cosinus directeurs de la normale à S et par $[\Gamma^\gamma_{\alpha\beta}]$ la discontinuité à travers S de $\Gamma^\gamma_{\alpha\beta}$.

Nous supposerons que $T_{\alpha\beta}$ est dans Ω une fonction localement sommable ($T_{\alpha\beta}$ est nul à l'extérieur de la matière, est une fonction continue par morceaux dans un fluide en acceptant la possibilité d'ondes de choc).

Les équations d'Einstein supposées vérifiées au sens des distributions entraînent alors la nullité de la mesure singulière précédente (1) :

$$(1) \qquad l_\alpha [\Gamma^\alpha_{\lambda\mu}] - l_\lambda [\Gamma^\alpha_{\mu\alpha}] = 0.$$

Les discontinuités des potentiels étant de la forme (*cf.* Hadamard, *Leçons sur la propagation des ondes*) $[\partial_\alpha g_{\beta\gamma}] = l_\alpha \varphi_{\beta\gamma}$, on a donc

$$(2) \qquad [\Gamma^\gamma_{\alpha\beta}] = \frac{1}{2} g^{\gamma\delta} (l_\alpha \varphi_{\beta\delta} + l_\beta \varphi_{\alpha\delta} - l_\delta \varphi_{\alpha\beta}).$$

Prenons pour S l'équation locale $x^1 = 0$, alors $l_\alpha = \delta^1_\alpha$, les équations (1) s'écrivent, compte tenu de (2)

$$g^{ij}\varphi_{ij} = 0, \qquad g^{i1}\varphi_{ij} = 0, \qquad g^{11}\varphi_{ij} = 0 \qquad (i, j = 0, 2, 3).$$

On déduit de la première $\varphi_{ij} = 0$ si S n'est pas caractéristique des équations d'Einstein ($g^{11} \neq 0$), et de la dernière $\varphi_{ij} = 0$ si S est caractéristique, donc dans tous les cas :

$$\varphi_{ij} = 0.$$

Seules les dérivées des potentiels $g_{1\alpha}$ peuvent donc être discontinues à la traversée de S. Ces dérivées pouvant être rendues continues par un changement de coordonnées continûment différentiable [*cf.* Lichnerowicz ([5])] nous voyons que la vérification au sens des distributions des équations de la Relativité générale conduit à l'axiomatique adoptée par Lichnerowicz : les métriques d'espace-temps seront au moins une fois continûment différentiables.

2. Nous considérons une métrique $g_{\lambda\mu}$ continûment différentiable dans Ω et telle que la distribution tensorielle $S_{\lambda\mu}$ construite à l'aide de ces $g_{\lambda\mu}$ soit une mesure. Cette distribution vérifie alors les identités de Bianchi :

$$\nabla_\lambda S^{\lambda\mu} \equiv \partial_\lambda S^{\lambda\mu} + \Gamma^\lambda_{\rho\lambda} S^{\rho\mu} + \Gamma^\mu_{\lambda\rho} S^{\rho\lambda} = 0.$$

On aura donc aussi au sens des distributions, les équations de conservation

(3) $$\nabla_\lambda T^{\lambda\mu} = 0.$$

Supposons que les $T^{\lambda\mu}$ soient des fonctions continues dans Ω, sauf à la traversée d'une hypersurface S où elles admettent la discontinuité de première espèce $[T^{\lambda\mu}]$. Les équations (3) entraînent alors la nullité de la densité superficielle de la mesure singulière apparaissant au premier membre, c'est-à-dire

(4) $$l_\lambda [T^{\lambda\mu}] = 0.$$

Ce sont les équations des chocs, reliant les discontinuités à travers une onde de choc des grandeurs physiques intervenant dans le tenseur d'impulsion énergie.

3. J'appliquerai les équations (4) à l'étude des chocs dans les fluides parfaits chargés de conductivité infinie. Le champ électrique, vecteur quadridimensionnel dont les composantes dans un système de coordonnées quelconques sont [*cf.* Pham Mau Quan ([6])] $H_{\alpha\beta} u^\alpha$ est alors nul ([2]) :

(5) $$l_\beta = H_{\alpha\beta} u^\alpha = 0,$$

où $H_{\alpha\beta}$ est le tenseur antisymétrique champ électrique, induction magnétique, et u^α le vecteur vitesse matériel unitaire.

J'exprimerai le tenseur de Maxwell :

$$\tau^{\alpha}_{\beta} = \frac{1}{4\mu} g^{\alpha}_{\beta} (H_{\rho\sigma} H^{\rho\sigma}) - \frac{1}{\mu} H^{\rho\alpha} H_{\rho\beta}$$

à l'aide du vecteur champ magnétique

(6)
$$h_{\beta} = \frac{1}{\mu} H^{*}_{\alpha\beta} u^{\alpha},$$

où $H_{\alpha\beta}$ est le tenseur adjoint de $H_{\alpha\beta}$:

$$H^{*}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} H^{\gamma\delta}.$$

Remarquons que

(7)
$$h_{\alpha} u^{\alpha} = 0,$$

On déduit de (5), (6) et (7)

$$H_{\alpha\beta} = -\mu \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} h^{\gamma} u^{\delta},$$

$$\tau^{\alpha}_{\beta} = -\mu \left(u^{\alpha} u_{\beta} - \frac{1}{2} g^{\alpha}_{\beta} \right) h^{\lambda} h_{\lambda} - \mu h^{\alpha} h_{\beta}$$

Le tenseur d'impulsion énergie du fluide est

$$T^{\alpha\beta} = (\rho + p) u^{\alpha} u^{\beta} - p g^{\alpha\beta} + \tau^{\alpha\beta}.$$

Les équations régissant les discontinuités à la traversée d'une hypersurface S de normale l_{α} sont donc :

$$l_{\alpha} [T^{\alpha\beta}] = 0, \qquad [h^{\alpha} u_{\alpha}] = 0, \qquad [u^{\alpha} u_{\alpha}] = 0$$

et les conditions suivantes, déduites des équations de Maxwell $\nabla_{\alpha} H^{*\alpha\beta} = 0$:

$$l_{\alpha} [H^{*\alpha\beta}] \equiv l_{\alpha} [h^{\beta} u^{\alpha} - h^{\alpha} u^{\beta}] = 0.$$

Je discuterai ailleurs ces équations, dans le cas où S est orientée dans le temps (cas d'une onde de choc) deux cas sont à distinguer selon que le 2-plan des vecteurs $\vec{u}$, $\vec{h}$, coupe S suivant une direction temporelle ou spatiale (3).

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) A. H. TAUB (7) obtient ces équations, sous des conditions un peu plus restrictives, par des procédés de calcul des variations.

(2) *Cf.* Cabannes (8).

(3) L'étude de Hoffmann et Teller (9), en relativité restreinte, correspond au premier cas.

(4) G. DARMOIS, *Équations de la gravivation einsteinienne*, *Mém. Sc. Math.*, 1927.

(5) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(6) PHAM MAU QUAN, *J. Rat. Mech. and An.*, 3, n° 5, 1956.

(7) A. H. TAUB, *Illinois J. Math.*, 1, n° 3, 1957.

(8) H. CABANNES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1379.

(9) HOFFMANN et TELLER, *Phys. Rev.*, 4, 1950.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'hypothèse des fluctuations aléatoires et l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire des systèmes.* Note (*) de M. **João Andrade e Silva**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que l'hypothèse des fluctuations aléatoires, proposée par Bohm et Vigier dans le cas d'une seule particule, doit être généralisée pour pouvoir être appliquée aux systèmes.

1. L'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire, telle que l'ont présentée M. Louis de Broglie et d'autres auteurs ([1]), propose la description d'une particule par une onde réelle u comportant une région singulière. Dans une première approximation, il est possible de représenter ce modèle par un fluide de densité $\rho = a^2(\vec{r}, t)$ et de vitesse $\vec{v} = -\nabla\varphi/m$ dans lequel se déplace une inhomogénéité qui suit les lignes de courant à la vitesse locale du fluide (théorème du guidage). La fonction $v = a \exp i\varphi/\hbar$ obéissant à l'équation de Schrödinger, nous avons

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} - \frac{1}{m}\nabla(a^2\nabla\varphi) = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{1}{2m}(\nabla\varphi)^2 + V(\vec{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2 a}{a}. \tag{2}$$

L'équation (1) signifie que le fluide est conservatif et (2) est l'équation de Jacobi généralisée du mouvement ([2]).

A ce schéma essentiellement déterministe, on ajoute un postulat supplémentaire, l'hypothèse des fluctuations aléatoires de Bohm-Vigier ([3]), grâce auquel nous sommes amenés à une théorie statistique capable de redonner les résultats habituels. Pour généraliser leur raisonnement au cas des systèmes nous partirons donc d'une analyse du postulat de MM. Bohm et Vigier.

2. L'hypothèse des fluctuations aléatoires admet que le fluide est soumis à des fluctuations qui changent sa densité de ρ en ρ' et sa vitesse de $\vec{v}$ en $\vec{v}'$; le caractère aléatoire des fluctuations sera traduit par les quatre conditions :

a. ρ' et $\vec{v}'$ continuent d'obéir à une équation de continuité hydrodynamique;

b. l'inhomogénéité suit toujours les lignes de courant à la vitesse locale;

c. les valeurs moyennes de ρ' et de $\vec{v}'$ sont ρ et $\vec{v}$, respectivement;

d. une inhomogénéité qui est dans un élément de volume du fluide a une probabilité non nulle d'arriver à n'importe quel autre élément de volume du fluide.

M. L. de Broglie a remarqué ([4]) que les équations (1) et (2) doivent

toujours rester valables et qu'il est certainement possible de traduire l'existence de fluctuations aléatoires par l'introduction dans l'équation (2) de potentiels supplémentaires adéquats. Nous utiliserons ce point de vue pour conclure, étant donné que l'équation de continuité (1) reste formellement inchangée en présence de potentiels perturbateurs, que la condition *a* de Bohm-Vigier est une simple conséquence du formalisme général. Il en est de même pour la condition *b* puisqu'elle ne traduit que le théorème du guidage dont la démonstration ([5]) est indépendante de la forme des potentiels.

Ainsi le caractère aléatoire admis pour les fluctuations revient, dans un langage hydrodynamique, à formuler deux hypothèses sur leurs effets :

a'. le mouvement moyen du fluide est son mouvement en absence de fluctuations;

b'. les inhomogénéités ont une probabilité non nulle de passer d'une ligne de courant (non perturbée) du fluide à n'importe quelle autre.

3. Examinons maintenant le modèle hydrodynamique convenable pour décrire un système de deux particules en interaction, modèle qui ne fera que traduire les propriétés fondamentales du formalisme dans l'espace physique qui en a été proposé ([6]), ([7]). Un tel système sera représenté par deux ondes réelles avec leurs régions singulières, c'est-à-dire par deux fluides et les inhomogénéités correspondantes. Ces fluides seront conservatifs, les inhomogénéités se déplaçant à leurs vitesses locales; d'une façon toujours parallèle à ce qui se passait dans le cas d'une seule particule les conditions initiales correspondront à la connaissance, à un instant donné, de la forme des fluides et des positions des inhomogénéités.

Mais, tandis que pour une seule particule l'évolution du fluide déterminait celle de l'inhomogénéité tout en étant indépendante (onde-pilote), il y a ici une codétermination complète entre l'évolution des fluides et le mouvement des inhomogénéités qui se traduit analytiquement par la dépendance fonctionnelle postulée pour les ondes

$$v_i = v_i\left(\vec{r}, \vec{R}_k(t), t\right) \qquad (i, k = 1, 2;\ i \neq k), \tag{3}$$

où $\vec{R}_k(t)$ est la variable qui détermine la position de l'inhomogénéité k et $\vec{r}$ la coordonnée des points de l'espace.

Si nous ne connaissons que les formes initiales des fluides, il résulte de (3) que le système ne sera plus représenté par un couple de fluides bien déterminés (comme il serait le cas en absence d'interactions) mais pour toute une famille de couples de fluides, famille qui dépend évidemment de deux paramètres (vectoriels) : les positions initiales des inhomogénéités. Autrement dit, pour une certaine forme initiale des fluides, nous aurons un couple bien déterminé correspondant à chaque paire de positions

initiales des deux inhomogénéités; inversement, dans les mêmes conditions, le choix d'un couple précis nous donne automatiquement les positions des inhomogénéités à chaque instant.

Si le système est soumis à l'action d'un potentiel extérieur supplémentaire (et, dans ce schéma, un potentiel n'agit directement que sur les fluides eux-mêmes : $V = V(\vec{r}, t)$; son action sur les inhomogénéités est indirecte), son évolution se modifiera. Mais nous ne pouvons traduire ce changement en disant que le potentiel perturbateur fait passer le système d'un élément de la famille (de couples de fluides) à un autre; cela reviendrait à admettre que l'action de ce potentiel pourrait être traduite par une modification convenable des positions initiales des inhomogénéités. En général, le potentiel supplémentaire fera passer, de façon continue, d'une famille de couples de fluides à une autre.

4. Dans cet état de choses nous voyons qu'il n'est pas possible de maintenir, dans le cas des systèmes, l'hypothèse des fluctuations aléatoires telle qu'elle a été énoncée par Bohm et Vigier pour une seule particule. En effet, les conditions a et b étant toujours des conséquences du formalisme général, cette hypothèse se réduit aux conditions a' et b'. Mais nous devons admettre qu'en présence des potentiels perturbateurs la trajectoire des inhomogénéités change profondément et, d'ailleurs, d'une façon qui nous est inconnaissable; il en résulte que l'évolution des fluides, qui dépend explicitement des trajectoires des inhomogénéités, se modifiera sérieusement. Il serait donc contradictoire de supposer que le mouvement moyen des fluides est insensible aux potentiels perturbateurs (condition a').

5. Ces considérations montrent la nécessité de modifier l'hypothèse des fluctuations aléatoires pour qu'elle garde son sens dans le cas des systèmes et préparent la voie à une généralisation possible, généralisation qui doit nous redonner l'énoncé de Bohm et Vigier dès que s'annulent les interactions entre les particules. Dans une prochaine Note nous formulerons une hypothèse des fluctuations aléatoires généralisée qui nous permettra de démontrer qu'il faut attribuer (dans le cas général) une certaine signification statistique aux carrés des amplitudes des ondes.

(*) Séance du 23 février 1959.

(1) *Voir* L. DE BROGLIE, *Une tentative d'interprétation causale et non-linéaire de la Mécanique ondulatoire (la théorie de la double solution)*, Paris, Gauthier-Villars, 1956.

(2) Une interprétation hydrodynamique de l'équation (2) est donnée par T. TAKABAYASI, *Prog. Theor. Phys.*, 8, 1952, p. 143.

(3) D. BOHM et J.-P. VIGIER, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 208.

(4) Communication privée.

(5) L. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 737.

(6) L. DE BROGLIE et J. ANDRADE E SILVA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 529.

(7) J. ANDRADE E SILVA, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1893, 2018 et 246, 1958, p. 391.

(*Institut Henri Poincaré.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude d'un fluide de Weyssenhoff dans un champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose d'écrire une équation de conservation pour un fluide de Weyssenhoff dans un champ électromagnétique, la densité de polarisation étant reliée à la densité de spin par une relation simple.

1. *Équations du champ.* — Le spin crée une densité de polarisation $p^{\lambda\mu}$ que nous supposerons proportionnelle à la densité de spin $s^{\lambda\mu}$,

$$p^{\lambda\mu} = \chi s^{\lambda\mu},$$

χ est une constante caractéristique du fluide.

Le champ et l'induction électromagnétique seront respectivement désignés par $\varphi^{\lambda\mu}$ et $\psi^{\lambda\mu}$ avec

$$\psi^{\lambda\mu} = \varphi^{\lambda\mu} + \chi s^{\lambda\mu}$$

on obtient alors le système d'équations :

a. équations de Maxwell :

$$\nabla^{*}_{\lambda}\varphi^{\alpha\lambda} = 0, \tag{1}$$

$$\nabla_{\lambda}(\varphi^{\alpha\lambda} + \chi s^{\alpha\lambda}) = qu^{\alpha}; \tag{2}$$

b. équations hydrodynamiques :

$$\nabla_{\lambda}(\rho u^{\alpha} u^{\lambda} + m^{\alpha} u^{\lambda} + \tau^{\alpha\lambda}) = 0, \tag{3}$$

$$\nabla_{\lambda}(s^{\alpha\beta} u^{\lambda}) = 0; \tag{4}$$

$\tau^{\alpha\lambda} = (1/4)\, g^{\alpha\lambda}\varphi_{\rho\sigma}\psi^{\rho\sigma} - \varphi^{\alpha}_{\rho}\psi^{\beta\rho}$ est le tenseur impulsion-énergie du champ électromagnétique;

c. conditions supplémentaires :

$$u_{\lambda}u^{\lambda} = +1, \qquad m_{\alpha}u^{\alpha} = 0, \qquad s^{\alpha\beta}u_{\beta} = 0.$$

2. *Densité de force.* — On a

$$f_{\alpha} = -\nabla_{\lambda}\tau^{\alpha\lambda} = q\varphi_{\lambda\alpha}u^{\lambda} + \frac{1}{4}[p^{\lambda\mu}\nabla_{\alpha}\varphi_{\lambda\mu} - \varphi_{\lambda\mu}\nabla_{\alpha}p^{\lambda\mu}].$$

Nous remarquons que cette force ne correspond pas à la force électromagnétique donnée par Weyssenhoff :

$$F_{\alpha} = q\varphi_{\lambda\alpha}u^{\lambda} + \frac{1}{2}p^{\lambda\mu}\nabla_{\alpha}\varphi_{\lambda\mu},$$

mais f_{α} a l'avantage de tenir compte des dérivées de la densité de polarisation, ce qui apparaît lorsqu'on fait le calcul prérelativiste de la force

agissant sur deux charges $+q$ et $-q$ voisines se déplaçant dans un champ électromagnétique.

3. *Équations de conservation.* — On sait qu'on a $\nabla_\lambda(qu^\lambda) = 0$ qui exprime la conservation de la charge.

On se propose de déterminer une nouvelle densité conservative en multipliant contractée l'équation (3) par u_α; nous obtenons

(5) $$\nabla_\lambda(pu^\lambda) - m_\alpha \dot{u}^\alpha = \frac{1}{4}[p^{\lambda\mu}\nabla_\alpha\varphi_{\lambda\mu} - \varphi_{\lambda\mu}\nabla_\alpha p^{\lambda\mu}]u^\alpha,$$

de même en multipliant contractée l'équation (4) par u_β :

$$-s^{\alpha\beta}\dot{u}_\beta = m^\alpha + p^{\alpha\rho}\varphi_{\beta\rho}u^\beta,$$
$$m^\alpha \dot{u}_\alpha = \chi\varphi_{\alpha\beta}m^\alpha u^\beta,$$

d'autre part, en multipliant contractée l'équation (4) par $\varphi_{\alpha\beta}$:

(6) $$\begin{cases} \varphi_{\alpha\beta}\nabla_\lambda(s^{\alpha\beta}u^\lambda) = 2\varphi_{\alpha\beta}m^\alpha u^\beta, \\ m^\alpha\dot{u}_\alpha = \frac{1}{2}\varphi_{\alpha\beta}\nabla_\lambda(p^{\alpha\beta}u^\lambda), \end{cases}$$

on peut alors écrire

(7) $$\begin{cases} \nabla_\lambda(\rho u^\lambda) = \frac{1}{4}[p^{\lambda\mu}\nabla_\alpha\varphi_{\lambda\mu} - \varphi_{\lambda\mu}\nabla_\alpha p^{\lambda\mu}] + \frac{1}{2}\varphi_{\alpha\beta}\nabla_\lambda(p^{\alpha\beta}u^\lambda), \\ \nabla_\lambda(\rho u^\lambda) = \frac{1}{2}\nabla_\lambda(\varphi_{\alpha\beta}p^{\alpha\beta}u^\lambda) - \frac{1}{4}u^\lambda\nabla_\lambda(\varphi_{\alpha\beta}p^{\alpha\beta}), \end{cases}$$

nous poserons $e = (1/2)\varphi_{\alpha\beta}p^{\alpha\beta}$, énergie électromagnétique de polarisation, on peut alors écrire

(8) $$\nabla_\lambda[(\rho - e)u^\lambda] = -\frac{1}{2}u^\lambda\partial_\lambda e,$$

nous allons en déduire une équation de conservation, pour cela nous posons

$$\rho - e = s = \mathrm{FG}$$

avec la condition $\nabla_\lambda(\mathrm{G}u^\lambda) = 0$.

On obtient alors

$$\frac{u^\lambda\partial_\lambda\mathrm{F}}{\mathrm{F}} = -\frac{1}{2}\frac{u^\lambda\partial_\lambda e}{s},$$
$$\frac{d\mathrm{F}}{\mathrm{F}} = -\frac{1}{2}\frac{de}{\rho - e},$$

valable le long d'une ligne de courant.

Lorsque le fluide obéit à une équation d'état $\rho = \rho(e)$ qui relie la masse à la densité d'énergie électromagnétique de polarisation, nous obtenons

(9) $$\mathrm{F} = \exp - \frac{1}{2}\int_{e_0}^{e}\frac{de}{\rho - e}.$$

réciproquement, on vérifie que F étant donné par l'équation (9), la quantité $G = (s/F)$ définit une densité conservative.

On a la relation

$$G = s \exp \frac{1}{2} \int_{e_0}^{e} \frac{de}{\rho - e},$$

q et G étant conservatifs, on pose $q = kG$, k constant le long d'une ligne de courant; pour un fluide homogène k est constant.

(*) Séance du 9 mars 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une méthode de quantification en théorie unitaire pentadimensionnelle.* Note (*) de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

On quantifie, dans un espace de Minkowski à cinq dimensions, un tenseur du quatrième rang, $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$, qui a les propriétés algébriques d'un tenseur de courbure. $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ s'interprète simplement en termes de gravitation et d'électromagnétisme.

1. La méthode employée par A. Lichnerowicz [1] pour quantifier le champ de gravitation peut s'étendre à la théorie unitaire pentadimensionnelle si l'on construit pour celle-ci un formalisme euclidien. Cela va nous permettre de quantifier simultanément le champ de gravitation et le champ électromagnétique.

A cet effet définissons un espace de Minkowski à cinq dimensions V_5 dont la métrique, de signature $- - - - +$, est donnée par

$$d\eta^2 = \eta_{\mu\nu}\, dx^\mu dx^\nu.$$

Tout indice grec varie de 0 à 4, tout indice latin de 1 à 4; $x^4 = t$.

On se place dans le système d'unités de Heaviside, où $c = \hbar = 1$. Une direction $\vec{\zeta}$ de V_5 joue un rôle particulier : *a.* $\vec{\zeta}$ est du genre espace; *b.* nous n'utiliserons que des repères $\vec{e}_{(\alpha)}$ orthonormés adaptés, c'est-à-dire orthonormés et tels que $\vec{e}_{(j)}.\vec{\zeta} = 0$. Ainsi les vecteurs $\vec{e}_{(j)}$ engendrent un sous-espace V_4 qui sera identifié à l'espace-temps. De la sorte

$$\eta_{\mu\nu} = 0 \quad \text{si } \mu \neq \nu, \qquad \eta_{\mu\mu} = -1 \quad \text{si } \mu \neq 4, \qquad \eta_{44} = 1.$$

On posera

$$\overline{\sum} a_{\alpha\gamma} b_{\beta\delta} = a_{\alpha\gamma} b_{\beta\delta} - a_{\alpha\delta} b_{\beta\gamma} + a_{\beta\delta} b_{\alpha\gamma} - a_{\beta\gamma} b_{\alpha\delta},$$
$$S\, a_{\alpha\beta\gamma\delta} = a_{\alpha\beta\gamma\delta} + a_{\beta\gamma\alpha\delta} + a_{\gamma\alpha\beta\delta}.$$

Le phénomène unitaire sera décrit par un tenseur $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ satisfaisant au

postulat de cylindricité

(1.1) $$\partial_0 H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

Pour généraliser formellement l'axiomatique de Lichnerowicz, supposons

(1.2) $$S H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0,$$

(1.3) $$H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = H_{\lambda\mu,\alpha\beta} = - H_{\beta\alpha,\lambda\mu} = - H_{\alpha\beta,\mu\lambda}.$$

Dans le vide, les équations de champ s'écriront

(1.4) $$S \partial_\rho H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0,$$

(1.5) $$\partial^\alpha H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

On en déduit

(1.6) $$\square H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

Soit (σ) le cylindre qui se projette orthogonalement sur V_4 suivant le cône isotrope (C). Le 4-plan tangent à (σ) se projette sur le 3-plan de V_4 tangent à (C). C^+ désigne la nappe positive de (C). Les équations (1.1) et (1.6) justifient l'emploi d'une intégrale prise sur C^+ pour le développement de Fourier de $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$. A partir de (1.4) et (1.1) on obtient

(1.7) $$\partial_\alpha H_{\beta 0,\lambda\mu} - \partial_\beta H_{\alpha 0,\lambda\mu} = 0.$$

Il existe donc $F_{\lambda\mu}$ tel que

(1.8) $$H_{\alpha 0,\lambda\mu} = \beta \partial_\alpha F_{\lambda\mu} \qquad (\beta = \mathrm{Cte}).$$

D'après (1.2) nous avons

(1.9) $$S \partial_\alpha F_{\beta\gamma} = 0.$$

Et (1.3) entraîne pour $F_{\alpha\beta}$ l'équation de cylindricité :

(1.10) $$\partial_0 F_{\alpha\beta} = 0.$$

2. Écrivons le développement de Fourier

$$H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{C+} \left(K_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\vec{k})\, e^{i\vec{k}.\vec{x}} + K^*_{\alpha\beta,\lambda\mu}(\vec{k})\, e^{-i\vec{k}.\vec{x}} \right) d\Omega,$$

$$d\Omega(\vec{k}) = \frac{dk^1 \wedge dk^2 \wedge dk^3}{k^4}$$

(* désigne le passage à la quantité conjuguée, adjointe s'il s'agit d'opérateurs). Pour satisfaire aux hypothèses faites sur $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ prenons

$$K_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \sum_{A,B} a(A, B, \vec{k}) (k_\alpha n^{(A)}_\beta - k_\beta n^{(A)}_\alpha)(k_\lambda n^{(B)}_\mu - k_\mu n^{(B)}_\lambda),$$

A, B, C, D = 0, 1, 2. Les $\vec{n}^{(A)}$ sont orthogonaux, normés à -1. $\vec{n}^{(1)}$ et $\vec{n}^{(2)}$ sont dans le 3-plan tangent à (C) le long de $\vec{k}$, $\vec{n}^{(0)} = \vec{e}_{(0)}$. $a(A, B) = a(B, A)$.

Puisque les H_{ijkl} définissent, d'après (1.1), un tenseur de V_4 et vérifient

$$S\partial_h H_{ijkl} = 0, \qquad \partial_i H^i{}_{jkl} = 0,$$

on admettra que H_{ijkl} décrit le champ de gravitation. Posons

$$H_{\alpha\beta} = H^\lambda{}_{\alpha,\lambda\beta}, \qquad K_{\alpha\beta} = K^\lambda{}_{\alpha,\lambda\beta}.$$

Par des considérations géométriques évidentes, on a

$$K_{\alpha\beta} = -k_\alpha k_\beta \sum a(A, B, \vec{k})\, \delta^{AB}. \tag{2.3}$$

En portant ceci dans $H_{\alpha 0}$, et compte tenu de (1.8)

$$\partial_\lambda F^\lambda{}_\alpha = 0. \tag{2.4}$$

Nous lèverons toute ambiguïté sur $F_{\alpha\beta}$ en prenant

$$\beta F_{\alpha\beta} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{C+} \sum_A a(O, A, \vec{k}) (k_\alpha n^{(A)}_\beta - k_\beta n^{(A)}_\alpha)\, i\, e^{i\vec{k}.\vec{x}}\, d\Omega + (\star). \tag{2.5}$$

On obtient ainsi une solution de (1.8). Puisque (1.10) nous permet de considérer F_{ij} comme un tenseur de V_4 qui vérifie les équations de Maxwell par (1.9) et (2.4), identifions F_{ij} au champ électromagnétique.

3. On quantifie en remplaçant les $a(A, B, \vec{k})$ par des opérateurs $a(A, B, \vec{k})$,

$$\begin{cases} \left[a^\star(A, B, \vec{k}),\, a(C, D, \vec{k'})\right] = \beta^2 (\delta_{AC}\delta_{BD} + \delta_{AD}\delta_{BC})\, \delta_\Omega(\vec{k}, \vec{k'}), \\ \left[a(A, B, \vec{k}),\, a(C, D, \vec{k'})\right] = 0, \end{cases} \tag{3.1}$$

$$\frac{1}{2(2\pi)^3} \int_{C+} f(\vec{k}, \vec{k'})\, \delta_\Omega(\vec{k}, \vec{k'})\, d\Omega(\vec{k'}) = f(\vec{k}, \vec{k}).$$

Les propriétés géométriques des $\vec{n}^{(A)}$ donnent

$$\sum (k_\alpha n^{(A)}_\beta - k_\beta n^{(A)}_\alpha)(k_\gamma n^{(A)}_\delta - k_\delta n^{(A)}_\gamma) = -\overline{\sum} \eta_{\alpha\gamma} k_{\beta\delta}, \tag{3.2}$$

$k_{\beta\delta}$ est mis pour $k_\beta k_\delta$. Ceci nous conduit à [1]

$$[H_{\alpha\beta\gamma\delta}(x),\, H_{\lambda\mu\nu\rho}(x')] = \beta^2 \left(\overline{\sum} \eta_{\alpha\lambda}\partial_{\beta\mu} \overline{\sum} \eta_{\gamma\nu}\partial_{\delta\rho} + \overline{\sum} \eta_{\alpha\nu}\partial_{\beta\rho} \overline{\sum} \eta_{\gamma\lambda}\partial_{\delta\mu}\right) D(\vec{x} - \vec{x'}),$$

$$D(\vec{x}) = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int_{C+} (e^{-i\vec{k}.\vec{x}} - e^{i\vec{k}.\vec{x}})\, d\Omega,$$

$$[F_{ij}(x),\, F_{kl}(x')] = \overline{\sum} \eta_{ik}\partial_{jl} D(\vec{x} - \vec{x'}).$$

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 433.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Distribution de charge du nucléon en théorie de la source fixe.* Note (*) de Mlle **Madeleine Collin**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie du méson π avec source fixe permet, de calculer exactement la distribution de charge d'un nucléon, représentée par une densité spatiale de charge $\rho(r)$.

Le calcul fait par S. Fubini ([1]) conduit à l'expression

$$\rho(r) = -8\pi\tau_3 e \frac{f^2}{\mu^2} \sum_{kk'} \frac{v(k)\,v(k')\,\vec{k}.\vec{k'} \exp i\left(\vec{k}+\vec{k'}\right)\vec{r}}{(\omega+\omega')\,\omega\omega'}$$

$$+\frac{1}{\pi}\tau_3 e \sum_{kk'} \int_1^\infty \frac{v(k)\,v(k')\left(\vec{k}.\vec{k}\right) \exp\left[i\left(\vec{k}+\vec{k'}\right)\vec{r}\right](\sigma_p^+ - \sigma_p^-)}{v^2(p)\,(\omega+\omega')\,(\omega+\omega_p)\,(\omega'+\omega_p)\,p}\, d\omega_p,$$

$v(k)$ étant un facteur de coupure, la distribution de charge n'est fonction que du carré de la constante de couplage f^2 et des sections efficaces σ_p^+ et σ_p^- déterminées expérimentalement.

Nous avons calculé le premier terme pour chaque valeur de r. En utilisant une intégrale auxiliaire, nous pouvons séparer les variables. L'intégrale double s'écrit alors

$$\int_0^\infty dx\,[\mathrm{I}(x)]^2 \qquad \text{avec} \quad \mathrm{I}(x) = \int_0^\infty \frac{v(k)\,k^3 j_1(kr)\,e^{-x\omega}\,dk}{\omega}.$$

Le facteur de coupure $v(k)$ a été déterminé de façon que non seulement il rende bien compte des propriétés du nucléon mais que de plus l'intégrale I soit calculable. Ceci est réalisé pour l'intégrale $\int_0^\infty k^3 j_1(kr)\, e^{-\lambda\omega} dk/\omega$. D'où le choix pour $v(k)$ de $e^{-\alpha(\omega-\mu)}$.

L'intégrale I (x) peut alors être calculée exactement. L'intégrale simple restante peut être calculée numériquement, le terme $\rho_1(r)$ (ou terme de perturbation) se met alors sous la forme

$$\rho_1(r) = \frac{2}{\pi^3} e^{+2\alpha} f^2 r^2 \mathrm{J}_1(r)\,\tau_3 e \qquad (\text{système } \mu = \mathrm{C} = 1)$$

$\mathrm{J}_1(r)$ représente la valeur numérique de l'intégrale calculée pour chaque valeur de r.

Le second terme ρ_2 de ρ (ou terme de correction de diffusion) peut subir un traitement analogue. Cependant il présente de nettes différences avec le précédent. Il contient en particulier les grandeurs σ^+ et σ^- mesurables expérimentalement.

La séparation des variables k, k' et p n'est pas possible sans approxi-

mation. Cependant la différence $\sigma_p^+ - \sigma_p^-$ passe par un maximum assez aigu au voisinage de la résonance, on peut donc écrire sans commettre une erreur trop importante

$$\frac{1}{\omega + \omega_p} \# \frac{1}{\omega + \omega_{\text{res}}} \frac{2\omega_{\text{res}}}{\omega_p + \omega_{\text{res}}}.$$

L'intégrale en ω_p est alors séparable. Une difficulté théorique se présente cependant du fait de l'existence d'autres maximums sur les courbes expérimentales σ_p^+ et σ_p^-. $\sigma_p^+ - \sigma_p^-$ positif pour de faibles valeurs de ω_p devient négatif pour des valeurs de ω_p supérieures à $2,85\ \mu$.

Cependant cette difficulté n'influe pas sur la détermination de ρ, car la contribution pour les grandes valeurs de ω_p est négligeable. L'intégrale en ω_p peut être calculée numériquement nous désignerons sa valeur numérique (multipliée par $4\,\omega_{\text{res}}^2$) par A.

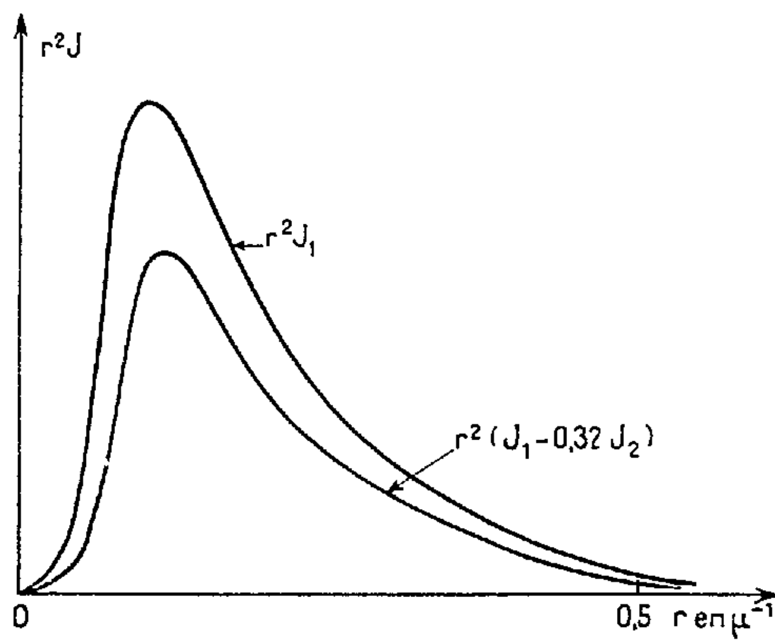
Il reste alors une intégrale double en k et k'. Nous avons séparé les variables comme précédemment.

En approximant $\omega/(\omega + \omega_{\text{res}})$ par une fonction exponentielle, une intégration partielle est à nouveau possible et ρ_2 est calculable numériquement pour différentes valeurs de r. La densité de charge $\rho(r)$ peut en définitive être écrite sous la forme

$$(1) \qquad \rho = \frac{2}{\pi^2} e^{2\alpha} f^2 r^2 \left[J_1 - \frac{1}{8\pi^2} \frac{A}{f^2} J_2 \right]; \qquad \frac{1}{8\pi^2} \frac{A}{f^2} = 0,32.$$

Nous avons tracé sur le même graphique les courbes $r^2 J_1$ et $r^2(J_1 - 0,32\,J_2)$. Les intégrales J_1 et J_2 sont du même ordre pour les petites valeurs de r, au contraire pour de grandes valeurs de r $J_2 \ll J_1$.

Le terme de correction de diffusion qui est de l'ordre de 30 % du terme de perturbation pour les petites valeurs de r devient donc assez rapidement négligeable.



Lorsqu'on utilise les valeurs de ρ calculées à partir de l'équation (1), on obtient une valeur du rayon quadratique moyen $\langle r \rangle = 0,75 \cdot 10^{-13}$ cm

du même ordre que celui calculé par G. Salzman (²) ($\neq 0,8.10^{-13}$ cm). Le calcul de l'interaction électron-neutron nous fournit comme valeur numérique $(-eV_0)_\pi = -7,11$ keV. Elle est en bon accord avec les valeurs trouvées par G. Salzman de — 7 à — 8 keV suivant la coupure envisagée et en ne considérant que le terme de perturbation.

Expérimentalement, l'interaction électron-neutron due au nuage mésique est inférieure à quelques centaines d'électrons-volts, il y a donc ici un grand désaccord. En fait même dans le cas du proton, l'accord apparent ne résiste pas à une étude plus poussée.

Le nuage mésique a une charge totale de 0,40 e. Si l'on suppose comme nous l'avons fait jusqu'ici que toute la charge du proton se trouve dans le nuage on a un défaut de charge de 0,60 e.

D'autre part si l'on considère le facteur de forme $F(q^2)$ transformée de Fourier de la distribution de charge on peut tracer sur le même graphique la courbe déterminée par le calcul et la courbe expérimentale. Pour des valeurs élevées de q la courbe théorique se place assez nettement au-dessus de la courbe expérimentale indiquée par R. Hofstadter (³).

L'introduction d'un cœur de charge 0,60 e et représenté soit par une distribution de Dirac soit par une distribution en gaussien montre que non seulement on ne peut justifier de la forme expérimentale de la courbe représentative de $F(q^2)$ mais encore que la nécessité de conserver à $\langle r \rangle$ une valeur appréciable entraîne une extension du cœur de même ordre que celle du nuage. Or un effet de recul des protons conduit à une extension du cœur au maximum de 1/7 de celle du nuage d'où incompatibilité.

Conclusions. — Le terme de correction de diffusion a peu d'influence sur les grandeurs expérimentales : facteur de forme, rayon quadratique moyen et interaction électron-neutron. La théorie statique ne peut donc rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux concernant le neutron et le proton pris ensemble comme deux aspects du « nucléon » ou séparément.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(¹) S. FUBINI et M. CINI, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 764.
(²) G. SALZMAN, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 973.
(³) R. HOFSTADTER et E. E. CHEMBERS, *Phys. Rev.*, 103, 1954, p. 1454.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres d'absorption des cristaux aromatiques purs.* Note (*) de M. **PAUL PESTEIL** et Mlle **ANDRÉE CIAIS**, transmise par M. Auguste Rousset.

Effets d'induction dans les cristaux aromatiques purs : apparition de deux groupes de raies de part et d'autre de la transition en phase gazeuse ($\nu = \nu_0 \pm D_i - \varepsilon_j$) et de niveaux de plus grande énergie analogues aux raies « violettes » des alcalins en phase vapeur.

Dans une Note récente [1], l'un de nous a montré l'influence de la polarisabilité sur le déplacement des transitions électroniques des solutions; il a remarqué aussi, après Shpolsky, qu'il y a souvent séparation en plusieurs composantes. Ces deux effets peuvent s'expliquer par les forces d'induction. La molécule de soluté, *s*, provoque l'apparition d'un moment dipolaire sur les molécules voisines, S, de solvant; *s* est soumise au champ de S et l'on trouve facilement la relation qui donne le déplacement vers les basses fréquences en fonction de la polarisabilité de S et des distances intermoléculaires; on trouvera cette relation dans [1].

On sait que, dans le cas des cristaux purs, il y a aussi déplacement vers le rouge de la transition et séparation en plusieurs composantes excitoniques [2], [3], [4]. Si ν_v est la position de la transition électronique de la vapeur, la fréquence de la transition dans le cristal se met sous la forme $\nu = \nu_v - D - \varepsilon_j$. Les composantes de l'exciton sont données par différentes valeurs de ε_j.

1. Origine du déplacement D. — Par analogie avec les solutions étendues, nous proposons d'attribuer à l'induction l'origine du déplacement D dans les cristaux. On vérifie d'ailleurs que le rapport des déplacements de la première transition électronique du naphtalène pur et du naphtalène dans le pentane est très voisin du rapport des polarisabilités du naphtalène et du pentane.

A notre connaissance, tous les auteurs qui se sont occupés de l'exciton dans les cristaux organiques ont supposé que la valeur de D était unique. Si l'on poursuit le parallèle entre cristaux et solutions, on peut penser que, dans certains cas tout au moins, plusieurs valeurs de D doivent intervenir.

C'est probablement le cas pour les cristaux de benzène où la transition électronique pure est décomposée en huit raies. L'existence des raies en surnombre (la théorie en prévoit deux) a été attribuée à une structure de libration [3], [4] mais il est étonnant que cette structure librationnelle n'apparaisse pas en luminescence. Nous pensons donc que l'ensemble du premier groupe de raies du spectre d'absorption du cristal de benzène correspond à quatre valeurs de D accompagnées chacune de la séparation excitonique.

Cette explication est valable aussi pour les cristaux de naphtalène; elle permettrait d'expliquer la largeur insolite des raies 31 642 cm^{-1} pour $C_{10}H_8$ et 31 748 cm^{-1} pour $C_{10}D_8$ [4].

En tout cas, il est maintenant facile d'expliquer l'existence de deux composantes seulement en luminescence; il suffit pour cela d'admettre un transfert d'excitation intramoléculaire des composantes supérieures aux inférieures.

2. Existence de valeurs négatives de D. — L'analogie entre solutions et cristaux purs ne doit cependant pas faire oublier que, dans les

cristaux purs, les molécules de soluté et de solvant sont de même nature; c'est-à-dire que l'induction a lieu pour une fréquence propre de la molécule de solvant. Alors que la différence de phase entre moment induit et champ est nulle pour les solutions, elle peut avoir n'importe quelle valeur comprise entre o et π pour le cristal pur. Une différence de phase nulle conduit à l'abaissement de fréquence prévu pour les solutions; une différence de phase égale à π augmente la fréquence de la même quantité. Les différences de phase intermédiaires expliquent peut-être le fond continu qui se superpose toujours aux raies fines.

On doit donc écrire la fréquence des différentes composantes bien résolues de la transition électronique pure dans le cristal sous la forme $\nu = \nu_v \pm D_i - \varepsilon_j$.

Le niveau zéro se sépare donc en deux groupes de raies situées de part et d'autre de ν_v.

Les spectres d'absorption de C_6H_6 et de C_6D_6 qui sont bien connus permettent la vérification de la relation précédente; cependant, la coïncidence fortuite entre la structure vibrationnelle et les niveaux $\nu_v + D_i - \varepsilon_j$ rend la comparaison entre le calcul et les résultats expérimentaux difficile. L'existence des composantes $+ D_i$ pourrait en tout cas expliquer les anomalies de polarisation des niveaux vibrationnels 521 (pour C_6H_6) et 499 (pour C_6D_6), car il n'est pas certain que les composantes $+ D_i - \varepsilon_j$ et $- D_i - \varepsilon_j$ aient la même polarisation par rapport aux axes cristallographiques.

Le spectre d'absorption du naphtalène est composé d'un nombre considérable de raies [5], [6]; si l'on admet que la transition électronique de la vapeur est située à 32 020 cm^{-1} [7], de nombreuses raies du début du spectre peuvent être expliquées par l'existence de deux groupes de raies entourant la position de la transition purement électronique de la vapeur.

Comme pour le benzène, l'électron luminescent retombe des niveaux les plus bas du groupe après transfert intramoléculaire.

Précisons enfin qu'un tel phénomène ne doit pas apparaître dans les spectres d'absorption des solutions puisqu'il ne peut y avoir que diminution de fréquence ($D\varphi = 0$). Les spectres obtenus par Shpolsky [8] sont en effet plus simples que ceux des cristaux purs.

3. Raies « violettes » nouvelles. — Les travaux de nombreux auteurs cités par Ch'en [9] et par Robin [10] concernant les spectres des vapeurs d'atomes alcalins mélangés à des gaz rares ou à des carbures saturés ont montré que la raie primitive de l'alcalin est accompagnée de raies « rouges » et de raies « violettes », c'est-à-dire situées vers les basses ou vers les grandes fréquences. Les bandes rouges nous ayant donné l'idée, qui paraît fructueuse, d'attribuer le déplacement des transitions en milieu condensé

à des effets d'induction, nous avons recherché dans les spectres du benzène et du naphtalène l'existence des raies « violettes ».

a. Benzène. — Notre attention a été attirée par les raies suivantes : 38 973 et 39 040 cm^{-1} (11) pour le benzène et 39 166 et 39 241 cm^{-1} (3), (4) pour l'hexadeutérobenzène; ces raies échappent à toute explication. Elles sont situées à la même distance de la transition électronique pure de la vapeur, soit 880 et 954 cm^{-1} respectivement; cela indique une origine électronique et non vibroélectronique.

Comme pour les gaz, la distance de ces raies « violettes » à la transition électronique de la vapeur est plus grande que celle des raies « rouges ». L'origine de ces bandes « violettes » demeure mystérieuse pour nous comme pour Ch'en (9) qui ne semble pas admettre l'explication fournie par Preston (12).

b. Naphtalène. — Lorsqu'on passe du benzène au naphtalène, le déplacement D_i de la transition vers le rouge passe de 234 à 462 cm^{-1}, c'est-à-dire à une valeur double (4). Supposons qu'il en soit de même pour les bandes « violettes ». Si l'on ajoute 1 760 cm^{-1} (880 × 2) à 32 020 (transition électronique pure du naphtalène en phase vapeur) on trouve 33780 cm^{-1}. Or, c'est dans cette région que Mme Prikhotjko (5) et D. S. Mc Clure (6) situent l'origine d'une nouvelle transition électronique du cristal de naphtalène.

Ce qui précède montre bien que les bandes « violettes » existent aussi dans les cristaux.

(*) Séance du 16 mars 1959.

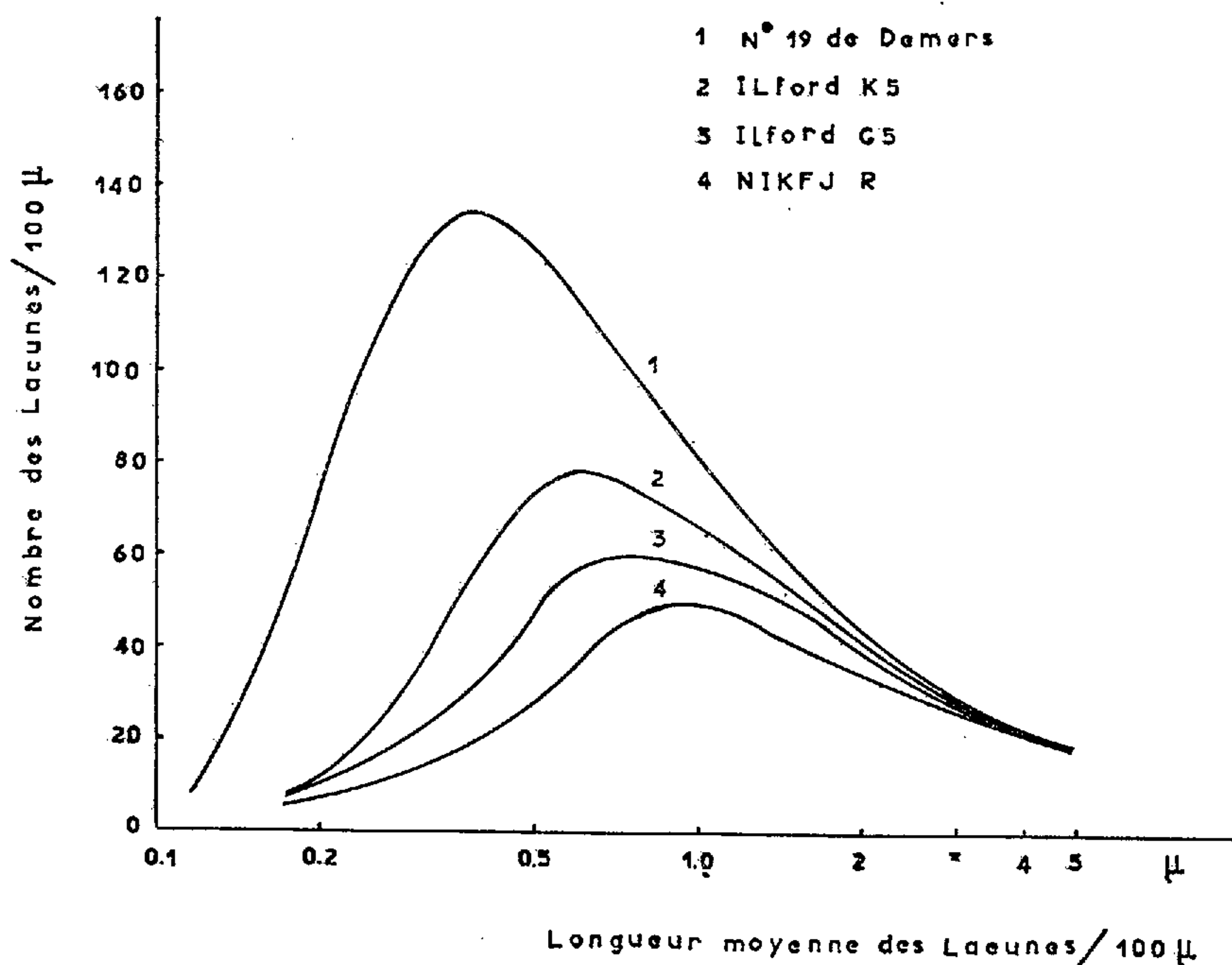
(1) A. Ciais et L. Pesteil, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1311.
(2) A. S. Davydov, *J. Exp. Theor. Phys. U. R. S. S.*, 18, 1948, p. 210.
(3) A. Zmerli, H. Poulet, P. Pesteil, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 517.
(4) A. Zmerli, *Thèse*, Paris, novembre 1958.
(5) A. Prikhotjko, *J. Phys. U. R. S. S.*, 8, 1944, p. 257.
(6) D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1575.
(7) Mlle Guilbert, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1955.
(8) E. V. Shpolsky, *J. d'Opt. et Spectr. U. R. S. S.*, 4, 1958, p. 620.
(9) Shang Yi Ch'en et Makoto Takeo, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 20.
(10) S. Robin et S. Robin, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 143.
(11) A. Kronenberger, *Z. Phys.*, 63, 1930, p. 494.
(12) W. M. Preston, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 298.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence du diamètre moyen des grains vierges dans une émulsion nucléaire sur la structure des lacunes.* Note (*) de MM. **Ahmad Ishfaq** et **Max Morand**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les courbes « longueur moyenne des lacunes-nombre des lacunes » paraissent caractéristiques du diamètre moyen des grains dans l'émulsion vierge.

Nous avons comparé les courbes expérimentales « longueur moyenne des lacunes-nombre des lacunes » pour les émulsions G_5, K_5, émulsion n° 19 de Demers et une émulsion NIKFJ type R. Les diamètres des grains vierges dans les émulsions G_5, K_5 et n° 19 sont respectivement de l'ordre de 0,25, 0,2 et 0,1 μ.

La figure 1 montre ces différentes courbes. Quand les diamètres des grains vierges des émulsions sont plus grands, les maxima des courbes deviennent plus petits : 136, 78, 60 et 50 pour n° 19 de Demers, Ilford K_5,



Ilford G_5 et NIKFJ type R respectivement, et ils sont aussi déplacés vers la gauche d'une façon régulière : 0,38, 0,6, 0,72 et 0,95 μ. La longueur à mi-hauteur est aussi plus petite pour l'émulsion avec les grains plus fins et elle change régulièrement avec les grandeurs des grains.

On peut souligner que la courbe expérimentale « longueur moyenne des lacunes-nombre des lacunes » est une *caractéristique* pour une émulsion donnée. Elle dépend seulement de la grandeur des grains vierges et de leur distribution spatiale. Les mesures sur les segments des traces régressées dans l'émulsion n° 19 et les segments des traces sous-développées dans les émulsions n° 19 et G_5 s'accordent avec la courbe établie pour les traces normales dans les mêmes émulsions. La structure des segments des traces de forte ionisation qui sont régressées ou sous-développées est identique à la structure des traces de faible ionisation dans le même type d'émulsion.

Ce type d'analyse sur les traces développées fournit un moyen de trouver

la grandeur moyenne des grains vierges dans une émulsion donnée. Nous poursuivons ces recherches pour les étendre à d'autres émulsions.

(*) Séance du 16 mars 1959.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Coefficient de conversion interne anormal du rayonnement de* 29 keV *du* ^{234}Pa (UX$_2$). Note (*) de M. **Roger Foucher**, transmise par M. Francis Perrin.

Le coefficient de conversion α_L du rayonnement de 29 keV du ^{234}Pa mesuré par spectrométrie γ en coïncidence est trouvé supérieur à 50. Ce résultat est brièvement discuté.

Le ^{234}Th (UX$_1$) se désintègre par émission β vers l'UX$_2$, état isomérique du ^{234}Pa, soit directement soit par l'intermédiaire d'un état excité de 92 keV. Cet état se désexcite lui-même directement par un rayonnement de 92 keV de nature dipolaire magnétique et par une cascade 29-63 keV ([1]), ([2]), ([3]). La nature dipolaire électrique du dernier rayonnement est certaine. La nature dipolaire électrique du rayonnement de 29 keV semble donc s'imposer et la première estimation par Johansson du coefficient de conversion trouvé égal à 10 est en faveur de cette interprétation. Dans le but de contrôler le schéma de désintégration, nous avons entrepris la corrélation angulaire des rayonnements de 29 et 63 keV et pour cela effectué la détermination du spectre γ de l'UX$_1$ en coïncidence avec le rayonnement de 63 keV. De l'intensité relative des raies X$_L$ et γ de 29 keV, nous déduisons un coefficient de conversion encore plus différent de celui prévu par la théorie que l'estimation précédente. Nous discutons ce résultat obtenu à partir d'une source d'UX$_1$ contenant très peu de matière. Cette source a été préparée par MM. Muxart et Conte au Laboratoire d'Arcueil de l'Institut du Radium.

Mesure du coefficient de conversion. — En principe seuls les rayonnements γ de 29 keV et les photons L de sa conversion sont en coïncidence avec le γ de 63 keV. En réalité on prend dans le canal de l'analyseur centré sur 63 keV une fraction des rayonnements X$_K$, Compton, de freinage émis dans la désintégration de l'UX$_2$ et ceux-ci sont partiellement en coïncidence avec des photons L. Il faudra les déduire. Pour les connaître, on trace le spectre γ en coïncidence avec les photons L. Ceci donne en plus une limite supérieure du rapport N_L/N_γ du nombre de photons L de conversion au nombre de γ de 63 keV. Si l'on associe à ce rapport le coefficient de conversion théorique ([5]), ([6]), on tire une limite supérieure du coefficient de fluorescence ω_L de la couche L excitée par la conversion d'un rayonnement E$_1$: $\omega_L = 0{,}55$. Si l'on admet que $\omega_L \sim 0{,}46$ ([7]), on trouve

un coefficient de conversion α_L (63 keV) $\sim$ 0,39 un peu supérieur au coefficient théorique 0,31. Par ailleurs le freinage des β de l'UX_1 dans la source et les matériaux environnant augmente le nombre relatif de γ d'énergie voisine de 29 keV par rapport aux photons L (courbes 2 et 3). Nous avons donc choisi le dispositif expérimental qui pour un angle solide fixe de 4 % garde à peu près constant le nombre de photons L et minimise

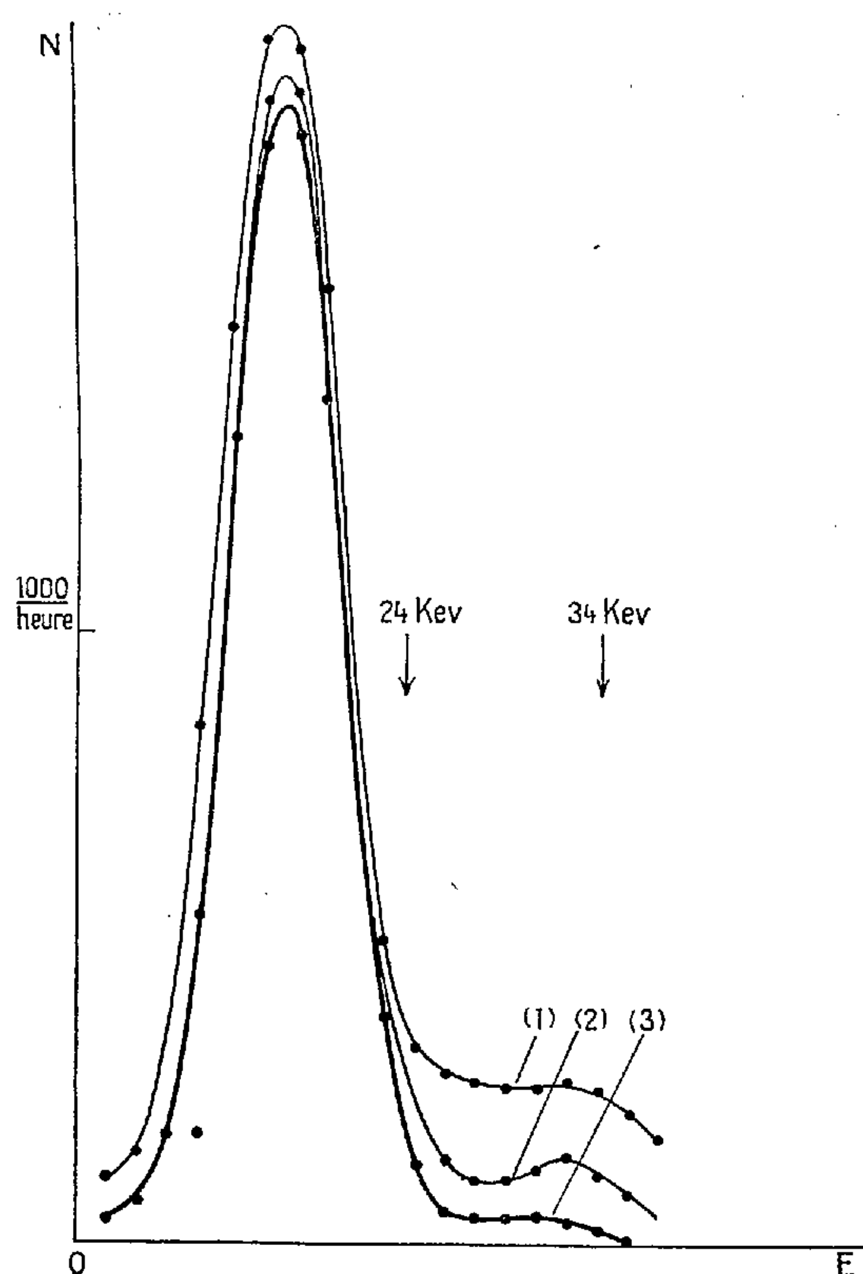


Fig. 1.
(1) Spectre direct (échelle réduite).
(2) Rayonnements X_L, 29 keV en coïncidence avec le rayonnement de 63 keV (porte source Al et Cu).
(3) Même spectre que pour la courbe 2 (un écran Pb, Sn, Cu Al percé d'un trou définit l'angle solide utilisé égal à 4 %).

les rayonnements de 29 keV. Des écrans supplémentaires de Cu et Al sont interposés entre la source et le cristal γ (63 keV); ils limitent les additions gênantes dans ce cristal que la source voit sous un angle solide de 30 % et empêchent les photons d'échappement de pénétrer dans l'autre cristal. Enfin l'étalonnage du spectre avec les raies K des ^{99}Tc, ^{109}Ag, ^{113}In, ^{137}Co et la connaissance de la forme de la raie X_L du ^{234}Pa (4) permettent d'analyser le spectre obtenu en coïncidence. Ainsi toutes corrections faites, en admettant que nous ayons éliminé totalement les rayonnements d'échap-

pement et de freinage, nous obtenons sur une série de sept mesures

$$\alpha_L = 60 \pm 10.$$

Une sous-estimation des corrections à apporter au nombre des photons L ne nous paraît pas pouvoir expliquer la différence entre les valeurs trouvées antérieurement et celle-ci.

Discussion. — Les calculs de Sliv et Band donnent pour les coefficients de conversion L d'un rayonnement de 29 keV (Z = 91) : 2,32, 13 500, 130, 3 640 suivant sa nature $E_1 M_2$, $M_1 E_2$. Les calculs de Rose donnent : 1,58, 15 100, 125, 3 240. Deux hypothèses sont les plus vraisemblables : un mélange $E_1 + M_2$ ou une conversion E_1 anormale comme l'ont proposé Vartapétian puis Nilsson et Rasmussen ([8]), ([10]). Un mélange $E_1 + M_2$ conduirait à une proportion de 3 pour 1000 en M_2 la valeur expérimentale ([8]), ([9]) pour la vie moyenne du niveau de 92 keV et nos valeurs ([4]) pour le coefficient de conversion du M_1 de 92 keV et le rapport d'embranchement 92-cascade 29-63 keV conduisent aux vies moyennes :

$$T_{\frac{1}{2}}(M_2) = 5.10^{-2}\ \text{s} \sim T_{\frac{1}{2}}(M_2) \qquad \text{(Weisskopf-Moskowski)},$$

$$T_{\frac{1}{2}}(E_1) \sim 3,6.10^{-8}\ \text{s} \sim 5.10^{3}\ T_{\frac{1}{2}}(E_1) \qquad \text{(W.-M)}.$$

Dans l'hypothèse d'un coefficient de conversion E_1 anormal, en négligeant un certain pourcentage M_2 :

$$T_{\frac{1}{2}}(E_1) \sim 6,6.10^{-7} \sim 10^{5}\ T_{\frac{1}{2}}(E_1) \qquad \text{(W.-M.)}$$

et

$$\alpha_L \gtrsim 22\,\alpha_L \qquad \text{(Sliv ou Rose)}.$$

Ces deux valeurs sont à rapprocher de celles qui ont été obtenues dans les noyaux déformés voisins. Dans les mêmes conditions de ralentissement les transitions de 26,60, 106 keV des ^{237}Np et ^{239}Pu ont un coefficient de conversion environ deux fois plus élevé que prévu; dans le cas de la transition de 85 keV du ^{231}Pa, a_{L_1} et a_{L_2} sont 20 fois plus grands que prévus mais le facteur de ralentissement est 3.10^6. Une mesure en spectrographie magnétique de la conversion relative dans les sous couches L ou M pourra contribuer à savoir s'il s'agit d'un mélange $E_1 + M_2$ et si le coefficient de conversion du E_1 pur est anormal.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) S. A. E. JOHANSSON, *Phys. Rev.*, 96, 1954, 1075.
(2) ONG PING HEK, VERSHOOR et BORN, *Physica*, 22, 1956, p. 465.
(3) STOKER, HEERSHAP et HOK, *Physica*, 19, 1933, p. 433.
(4) R. FOUCHER, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(5) SLIV et BAND, *Tables* (II), Moscou-Leningrad, 1958.
(6) M. E. ROSE, *Internal Conversion Coefficient*, North Holland Publ. Co Amsterdam, 1958.

(7) ROBINSON et FINK, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1955, p. 424.
(8) VARTAPÉTIAN, *Thèse*, 1957 (*Annales de Physique*, 1958).
(9) VARTAPÉTIAN, DICK, FOUCHER et PERRIN, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 537.
(10) S. G. NILSSON et J. RASMUSSEN, *Nucl. Phys.*, 5, 1958, p. 617.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Polarisation dynamique des protons à basse température.* Note (*) de MM. **MICHEL BORGHINI** et **ANATOLE ABRAGAM**, transmise par M. Francis Perrin.

La méthode de polarisation dynamique, dite de « l'effet solide », permet d'obtenir une polarisation absolue de 1,5 % des protons du polystyrène, dans un champ magnétique de 12 000 gauss, à une température de 4,2° K.

La méthode de polarisation dynamique, dite par « effet solide » (1), consiste à appliquer à un échantillon contenant à la fois des spins électroniques $\vec{S}$ et nucléaires $\vec{I}$, un champ magnétique alternatif à une fréquence $\nu_S \pm \nu_I$, ν_S et ν_I étant les fréquences de Larmor respectives des deux spins dans un champ magnétique constant H_0 dans lequel se trouve l'échantillon.

Cet effet avait déjà été observé dans notre laboratoire sur les noyaux de ^{29}Si dans du silicium dopé au phosphore, à 4,2° K dans un champ H_0 de 3 000 gauss (2). Une des limitations de la polarisation dynamique obtenue résultait de l'inégalité $\nu_I < \Delta\nu_S$ ($\Delta\nu_S$ étant la largeur de la raie électronique) qui conduisait à une saturation partielle de la raie électronique par le champ de fréquence $\nu_S \pm \nu_I$.

Pour pallier cette difficulté, on a accru ν_I par un facteur de l'ordre de 20 en opérant dans un champ de 12 000 gauss et sur des protons dont le moment magnétique est cinq fois plus grand que ^{29}Si.

Sur une suggestion de M. J. Combrisson, on a utilisé du polystyrène contenant du DPPH (diphénylpicril hydrazile) dilué. La largeur de la raie électronique $\Delta\nu_S$ est de 20 MHz, la fréquence nucléaire ν_I de 50 MHz, la condition $\nu_I > \Delta\nu_S$ est satisfaite.

Appareillage. — Un électroaimant produit un champ H_0 de 12 000 gauss dans un entrefer de 5 cm. Un klystron fournit une puissance de 60 mW à une fréquence $\nu = \nu_S \pm \nu_I$ réglable autour de 35 000 MHz. L'échantillon de dimensions $5 \times 2 \times 1$ mm, est placé en un ventre de champ magnétique dans une cavité résonnant à la fréquence ν. La mesure de la polarisation se fait par résonance magnétique nucléaire à l'aide d'un spectromètre autodyne dont la bobine de self-inductance est enroulée sur l'échantillon et placée dans la cavité.

Des concentrations diverses de DPPH ont été utilisées, avec une concen-

tration optimale de 10 % en masse, ce qui correspond à un spin électronique pour environ 300 spins nucléaires.

La figure représente un signal de résonance des protons et un signal obtenu pendant l'irradiation qui produit la polarisation dynamique.

L'augmentation est de l'ordre de 50 (l'augmentation théorique maximale étant de $|\gamma_S/\gamma_I| = 660$).

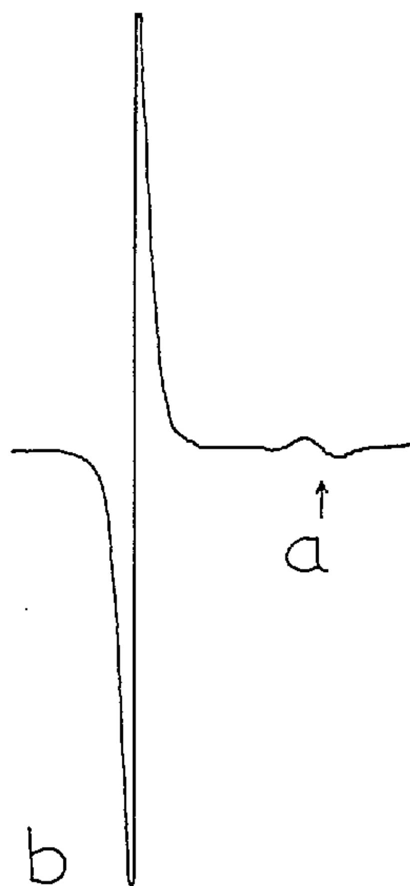


Fig. 1.
Signaux de résonance magnétique des protons du polystyrène dans un champ de 12 000 gauss à 4,2° K :
a. Signal naturel.
b. Signal avec la polarisation dynamique due à « l'effet solide ».

Cette polarisation dynamique correspond à une polarisation absolue des protons de l'échantillon

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I} \simeq 1,5\ \%,$$

T_1 étant le temps de relaxation des protons, de l'ordre de la seconde à 4° K, et W la probabilité de la transition induite par le champ de radiofréquence à la fréquence $\nu_S - \nu_I$, on montre que la polarisation dynamique des protons est donnée par

$$(1) \qquad \left|\frac{\langle I_z \rangle}{\langle S_z \rangle}\right| = \frac{WT_1}{1 + WT_1}.$$

Des expériences sont en cours pour accroître la polarisation de 1,5 % déjà obtenue, en réduisant la température, l'accroissement attendu devant d'après (1) résulter :

1° de l'accroissement de $\langle S_z \rangle$ dû au facteur de Boltzmann;

2° de l'allongement probable du temps de relaxation T_1 lorsque la température décroît.

Enfin, la probabilité W doit pouvoir être augmentée avec la puissance d'irradiation.

La production dans des échantillons à densité nucléaire normale de polarisations de plusieurs pour-cent, permet d'envisager leur utilisation comme cibles polarisées pour des expériences de Physique nucléaire. Le fait essentiel pour une telle utilisation est que, contrairement aux polarisations obtenues par désaimantation adiabatique, l'échantillon baigne constamment dans l'hélium liquide et n'est pas soumis aux servitudes de l'isolement thermique.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) A. Abragam et W. J. Proctor, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.

(2) A. Abragam, J. Combrisson et I. Solomon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2337.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mécanisme de la décomposition photochimique du benzène en milieu rigide à 77° K.* Note de M. **Sydney Leach** et Mlle **Eva Migirdicyan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit que le benzène en solution rigide à 77° K se décompose par irradiation avec la lumière de λ 2 537 Å par un mécanisme de prédissociation. Calcul du rendement quantique pour la formation de l'hexatriène.

L'irradiation du benzène en solution dans l'E. P. A. (1) à 77° K, par la raie 2 537 Å du mercure donne lieu à la formation d'un biradical (2) par rupture d'une liaison carbone-carbone du cycle benzénique. En réchauffant cette solution à 300° K, on observe de l'hexatriène formé par addition de deux atomes d'hydrogène au biradical, l'hydrogène étant extrait du solvant.

La décomposition photochimique du benzène pourrait se faire par l'un des mécanismes suivants (2) :

a. prédissociation à partir de l'un des états électroniques $^1B_{2u}$, $^3B_{1u}$ ou $^1A_{1g}$;

b. absorption d'un deuxième quantum de λ 2 537 Å, soit à l'état $^1B_{2u}$ (processus très peu probable), soit à l'état $^3B_{1u}$, pour porter le C_6H_6 à un état dissociatif.

Nous avons donc étudié l'ordre de la réaction de décomposition du benzène par rapport à l'intensité d'irradiation pour pouvoir choisir entre les deux types de mécanismes. En effet, le nombre de biradicaux formés, N_{bir}, devrait être une fonction linéaire de l'intensité I de l'irradiation dans le cas *a*; par contre, pour le cas *b*, $N_{bir} \propto I^2$. Dans cette étude, nous

avons fait l'hypothèse raisonnable que, pour une concentration donnée, le nombre de molécules d'hexatriène formées, N_{hex}, est une fraction constante (≤ 1) de N_{bir}, et nous avons alors étudié la variation de N_{hex} en fonction de I.

Les expériences ont été faites avec des solutions de benzène dans l'E.P.A. à la concentration $1,4.10^{-3}$ M. On a fait varier la distance entre la lampe à basse pression de Hg-A et la cellule contenant la solution rigide; l'inten-

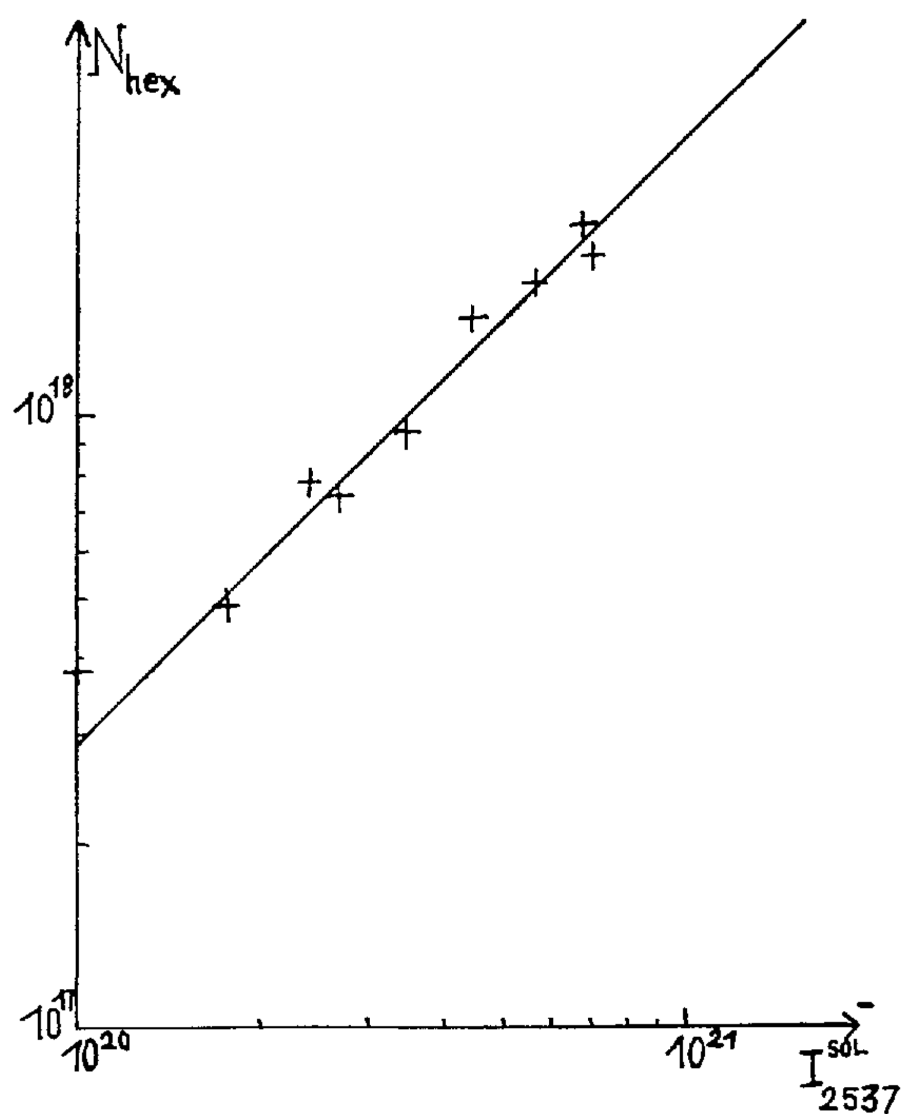


Fig. 1. — Nombre de molécules d'hexatriène formées, N_{hex}, par litre et par minute d'irradiation en fonction du nombre de quanta λ 2 537, I^{sol}_{2537}, tombant sur la solution par litre par minute.

sité I^{sol}_{2537} de la lumière de λ 2 537 Å tombant sur la cellule a été déterminée, pour chaque position, par actinométrie en utilisant la méthode de Parker [3] et des filtres appropriés. Après irradiation à 77° K la solution a été portée à la température ambiante et la valeur de N_{hex} a été déterminée par spectrophotométrie ultraviolette. Des irradiations courtes à temps de pose variable ont permis d'éviter l'effet d'écran interne pour chaque position de la lampe.

Il faut noter que la valeur de N_{hex} a été estimée d'après l'intensité de la bande qui se trouve à 2 720 Å à la température ambiante. La valeur du coefficient d'extinction molaire ε_{2720} a été prise égale à $6,8.10^4$, valeur donnée par Woods et Schwartzmann pour la bande correspondante, et qui se trouve à 2 675 Å pour l'hexatriène préparé chimiquement [4].

Or, la proportion de stéréoisomères de l'hexatriène est différente dans les cas de préparation chimique et photochimique [2]; l'extinction molaire ne serait pas identique pour des bandes correspondantes dans les deux cas, mais elle ne devrait pas être différente par plus d'un facteur de 2 environ. Les valeurs de N_{hex} et, par conséquent, de Φ (hex), le rendement quantique de formation de l'hexatriène (*voir* plus loin), sont donc des valeurs relatives qui, toutefois, sont de l'ordre de grandeur des valeurs absolues.

Dans la figure 1 sont portées en échelle logarithmique, en ordonnées les valeurs de N_{hex} et en abscisses I_{2537}^{sol}, pour une minute d'irradiation.

La pente de la courbe est très voisine de 1. On peut donc conclure que la décomposition photochimique du benzène en milieu rigide à 77° K se fait par suite de l'absorption d'un quantum de λ 2 537 Å et par un mécanisme de *prédissociation.*

Dans nos conditions d'expérience, et tenant compte de l'augmentation de l'intensité d'absorption du benzène dans l'E.P.A. quand on passe de la température ambiante à 77° K [5], on peut estimer une valeur de 0,4 % pour Φ(hex) le rendement quantique de formation de l'hexatriène.

Une limite supérieure de Φ(hex) = 10 % a été trouvée précédemment [2].

La valeur de Φ(hex) varie avec le solvant. Pour la concentration de $1{,}4.10^{-3}$ M de benzène dans l'isopentane seul, on peut estimer, d'après nos résultats antérieurs [2], que Φ(hex) $\sim$ 0,05 %. La différence entre les valeurs pour les deux solvants serait due principalement à leurs différences dans la facilité d'extraction de l'hydrogène par le biradical.

D'autre part, dans un travail en cours [6] des observations préliminaires montrent une variation de Φ(hex) en fonction de la *concentration*; pour le benzène en solution dans l'E.P.A. irradiée à 77° K, nous trouvons que la valeur maximale de Φ(hex) est 1,2 % pour une concentration de 0,28 M.

Notons, enfin, qu'une valeur de Φ(hex) = 2 % a été trouvée par Porter et Anderton [7] pour le benzène en solution dans la paraffine liquide à 195° K.

(1) E. P. A. : mélange de 5 parties en volume d'éther, 5 parties d'isopentane et 2 parties d'alcool éthylique.

(2) S. Leach et E. Migirdicyan, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 643.

(3) C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, A 220, 1953, p. 104; C. G. Hatchard et C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, A 235, 1956, p. 518.

(4) G. F. Woods et L. H. Schwartzmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3394.

(5) S. Leach, Travail non publié. *Voir* également : E. Clar, *Spectrochimica Acta*, 4, 1950, p. 116.

(6) S. Leach, E. Migirdicyan et L. Grajcar, Travail en cours.

(7) G. Porter, Communication privée.

(*Laboratoire de Chimie physique*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de la vaporisation de quelques liquides. Influence de l'association.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret** et **Jean-Jacques Vorsanger**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude cinétique de la vaporisation de l'eau, du méthanol, de l'éthanol, du benzène, du toluène et du cyclohexane a permis le calcul d'une énergie d'activation. Les liquides associés présentent une énergie d'activation supérieure à l'enthalpie de vaporisation; pour les liquides non associés les deux grandeurs sont identiques.

Dans une Note précédente [1] nous avons déterminé les énergies d'activation des réactions de déshydratation de quelques aluns à partir des vitesses mesurées par thermogravimétrie isotherme; nous avons été conduits à examiner, dans les mêmes conditions, la cinétique de la vaporisation de l'eau, puis d'une série de liquides organiques.

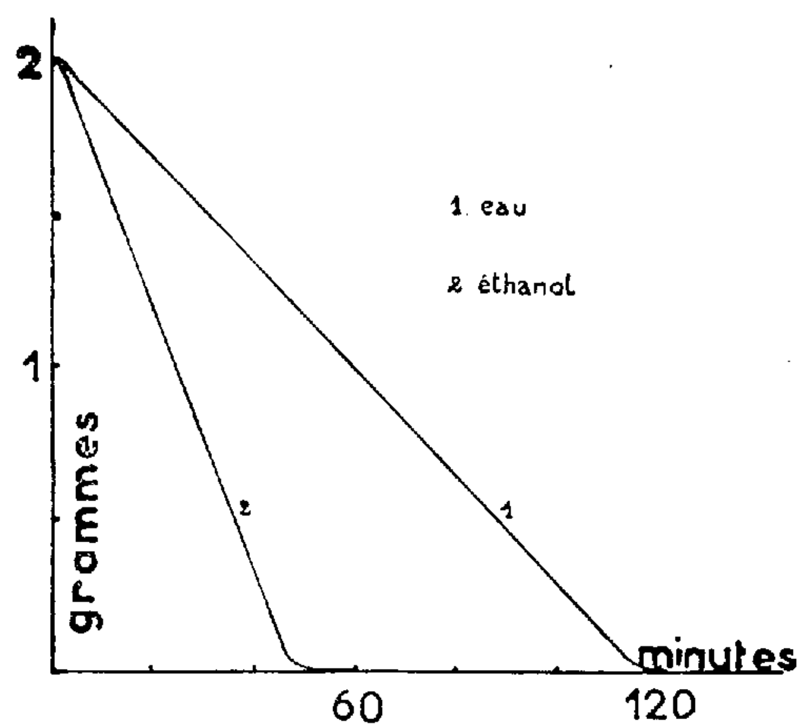


Fig. 1.

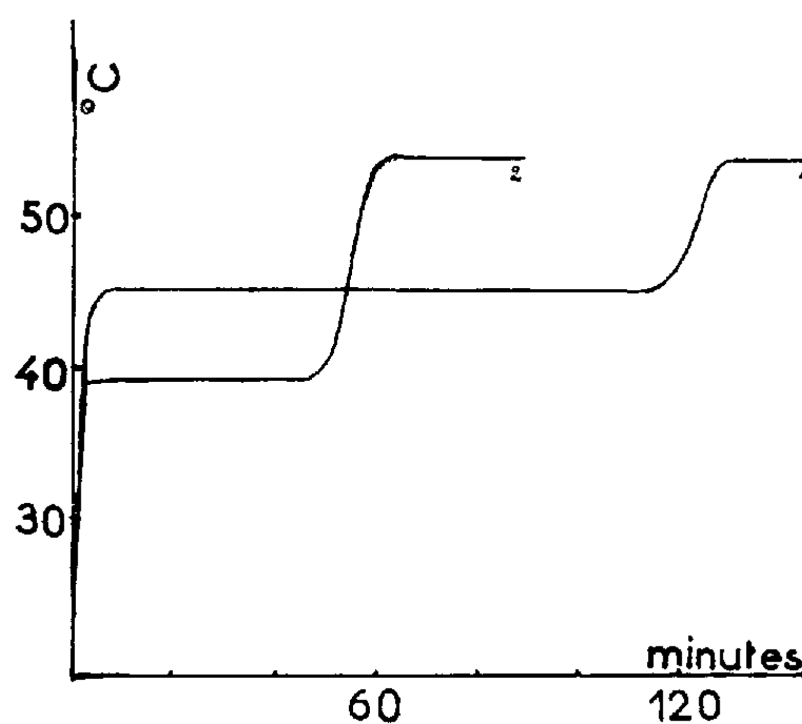


Fig. 2.

L'appareillage utilisé, déjà décrit [1], est constitué par une thermobalance équipée d'un thermocouple dont l'une des soudures plonge dans l'échantillon de la substance vaporisée. La thermobalance permet le tracé des courbes de perte de poids; un millivoltmètre enregistreur fournit les courbes de température. Une certaine quantité du liquide étudié, 2 g généralement, est déposée sur un support inerte constitué par 3 g de silice calcinée pulvérulente [2] disposée en couche uniforme dans une coupelle de verre cylindrique de 70 mm de diamètre. Ce procédé permet d'éviter la formation de gouttes en fin de vaporisation; des mesures ont montré que les vitesses et les températures d'évaporation n'étaient pas modifiées par la présence du support.

Pour un régime de chauffage constant, la courbe de perte de poids en fonction du temps (*fig.* 1) est une droite entre la courte période initiale

de mise en température et le départ des fractions ultimes. La température au sein de l'échantillon (*fig.* 2) croît très rapidement et reste fixe pendant toute la durée de la vaporisation; elle augmente ensuite jusqu'à une valeur nettement supérieure qui caractérise le régime de chauffage (température d'enceinte).

La pente de la courbe de perte de poids, donnée en milligrammes par minute, peut exprimer la vitesse V de la transformation. On a vérifié que cette vitesse variait en fonction de la surface de l'échantillon mais restait indépendante de sa masse.

En opérant à surface constante, à la pression atmosphérique et dans des conditions toujours semblables [1], la vitesse de vaporisation ne dépend que de la température.

Si l'on considère la vaporisation d'un liquide pur comme un cas particulier de réaction chimique (d'ordre zéro), on peut calculer une énergie d'activation relative à cette transformation à partir des vitesses de vaporisation à différentes températures.

Cette énergie E peut être déduite de l'équation d'Arrhénius

$$\operatorname{Log} k = a - \frac{E}{RT}$$

ou de la pente de la droite définie par

$$\log V = a' - \frac{b}{T} \cdot 10^3,$$

avec $E = 4{,}60\, b$ en kilocalories par mole.

Nous avons obtenu les résultats suivants, résumés sur les courbes des figures 2 et 3 et le tableau :

Substance.	E.	H_v.	$E - H_v$.
Eau	15,7	10,20 [2]	5,5
Méthanol	11,5	8,98 [2] 9,00 [3]	2,5
Éthanol	12,4	10,00 [2] 10.17 [3]	2,4
Benzène	7,9	8,0 [3]	−0,1
Toluène	8,7	8,7 [3]	0,0
Cyclohexanone	7,9	7,85 [4] 7,88 [5]	0,05

La valeur de E est connue à 2 % près; H_v est l'enthalpie de vaporisation moyenne dans le domaine de température où l'étude des vitesses a été effectuée [3], [4], [5] et [6].

Nous constatons que l'énergie d'activation est nettement supérieure à l'énergie de vaporisation pour l'eau, le méthanol et l'éthanol, dont les molécules sont associées, tandis qu'elle est identique, aux erreurs d'expérience près, pour les liquides non associés : benzène, toluène et cyclohexane.

Lors du passage dans la phase vapeur, les molécules associées au sein du liquide doivent atteindre une énergie moyenne supérieure à l'énergie de vaporisation ($E > H_v$) pour rompre un certain nombre de liaisons hydrogène. Dans le cas des molécules non associées, par contre, la seule condition du passage d'une phase dans l'autre est que leur énergie moyenne soit égale à l'énergie de vaporisation ($E = H_v$).

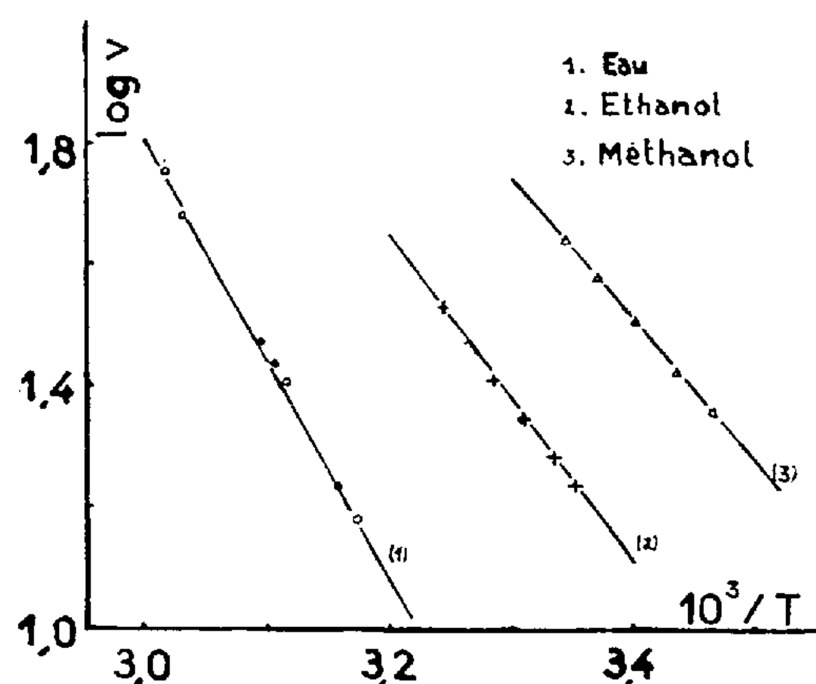


Fig. 3.

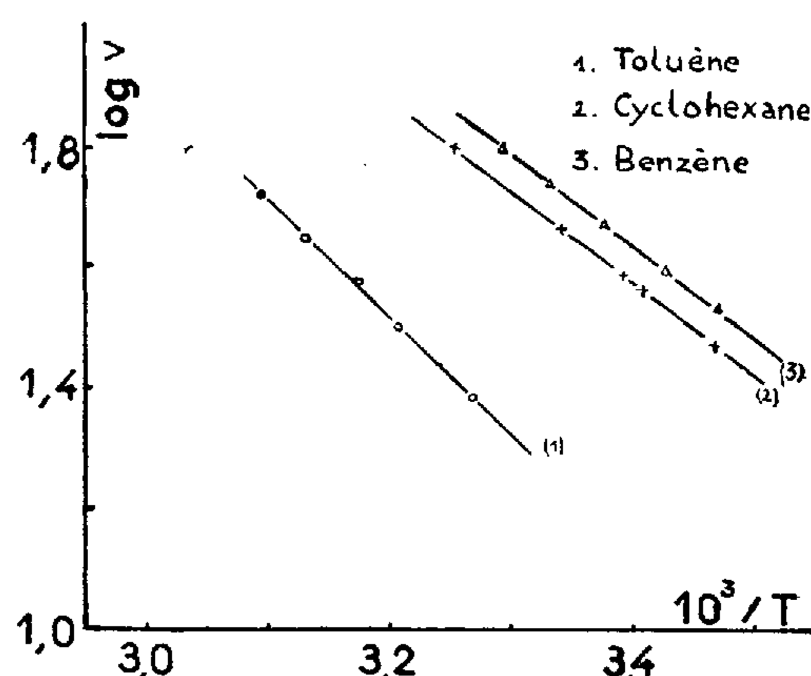


Fig. 4.

D'autres déterminations sont en cours.

Une interprétation théorique d'ensemble sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(¹) P. MAURET et J. J. VORSANGER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3450.

(²) Diamètre des grains : 0,5 mm environ.

(³) *Selected Values of Chemical Thermodynamic properties*, National Bureau of Standards, Circular 500, Washington, 1952.

(⁴) M. G. RIBAUD, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, 1954.

(⁵) J. P. MC CULLOUGH, W. B. PERSON et R. SPITZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4069-4071.

(⁶) N. A. LANGE, *Handbook of Chemistry*, 1949.

(Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CATALYSE. — *Échangeurs de cations thermostables acidorésistants et leurs actions catalysantes de cyclisation en chimie organique*. Note de M. **VICTOR G. AUSTERWEIL**, présentée par M. Paul Pascal.

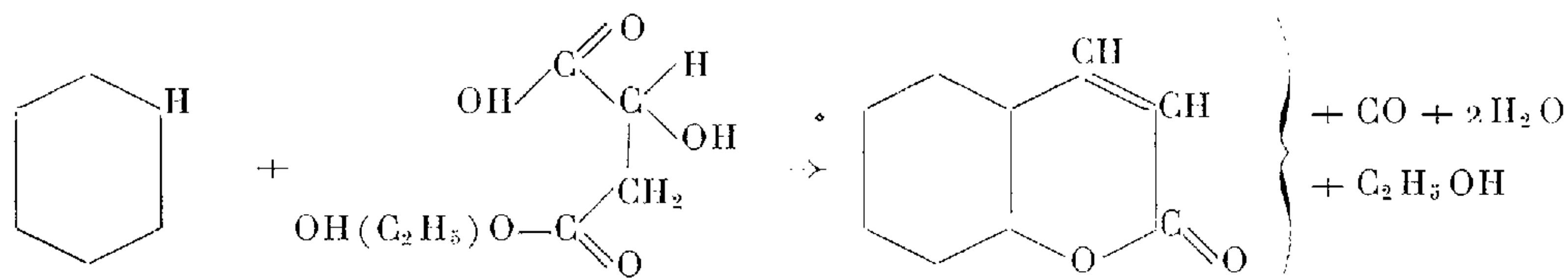
Dans une Note antérieure [1] un certain groupe d'échangeurs de cations minéraux thermostables formés par les sels acides multivalents colloïdaux des métaux du IVe groupe du système périodique a déjà été décrit; on a indiqué leur effet catalysant dans beaucoup de réactions organiques, notamment *l'époxydation*.

Ces échangeurs ont des qualités qui manquent aux échangeurs organiques; étant des sels d'acides multivalents, leur molécule contient plusieurs groupes (OH) polaires à pK échelonnés; on peut donc obtenir avec eux des effets catalysants très nuancés, soit en tamponnant un ou plusieurs de ces groupes (OH), soit en échelonnant leur réaction dans le temps, soit en la graduant par la température. On remarque bien ces effets échelonnés lors des condensations conduisant aux différentes *coumarines*, comme on le verra plus loin. Tous ces effets de catalyse nuancée sont parallèles au pouvoir sélectif de cations de ces échangeurs, probablement à cause des pK variables et des effets échelonnés des groupes (OH). Ce parallélisme ressort aussi lors des tamponnements partiels de ces groupes et lors de l'introduction du paramètre « température » dans les réactions; on constate aussi des effets synergiques sur ces réactions, par l'emploi de mélanges de ces échangeurs.

Comme ils sont obtenus et stabilisés à des températures plutôt élevées, ils ne contiennent pas d'eau de gonflement, ce qui influe sur leurs tensions interfaciales de même que sur leur porosité, et ainsi leur surface spécifique. On peut aussi influencer leur sélectivité en diluant les solutions aqueuses des ions salifiés à séparer, par d'autres solvants non ionisants miscibles à l'eau; par cette variation de l'ionisation des sels en solution, on influera sur l'action de la loi des masses, ce qui permet d'obtenir, par cette variation d'ions en solution, des séparations plus poussées des cations retenus sur les échangeurs ou restant dans les solutions.

Enfin, on peut influer sur la contexture de ces échangeurs obtenus à l'état colloïdal, par la variation des conditions de leur précipitation; les surfaces réagissantes varieront selon que la précipitation est faite avec un acide libre ou avec cet acide entièrement ou partiellement salifié.

Dans la Note précédente [1] on a surtout insisté sur l'effet d'*époxydation* de ces échangeurs. Cette époxydation est une cyclisation de 3 atomes dont l'un est l'oxygène. On a réussi à obtenir à peu près de la même manière des cyclisations de plus de 3 atomes dont un au moins est l'oxygène. On arrive ainsi à des dérivés *pyroniques*, par l'emploi consécutif d'une série de condensations partielles. On rejoint alors l'ancienne réaction de Pechmann [2] par laquelle les *coumarines* sont obtenues en condensant des acides maliques ou leurs esters avec des phénols, par élimination graduelle de 2 molécules d'eau ou d'eau et d'alcool et d'une molécule d'oxyde de carbone, à l'aide d'acide sulfurique concentré :



En remplaçant l'acide concentré de Pechmann par l'un des échangeurs du groupe, par exemple le *pyrophosphate de titane*, ou l'*orthophosphate de zircone* à hydrogène mobile, et en chauffant le mélange d'acide malique et de phénol à 120°, on obtient la *coumarine* avec un rendement dépassant 60 % (F après cristallisation : 69°) à condition d'agiter énergiquement pour faciliter le départ de la vapeur d'eau et de l'oxyde de carbone, ce qui se fait graduellement sous l'effet échelonné des groupes polaires du catalyseur.

On obtient des résultats analogues ou supérieurs en employant des phénols substitués : le *m*-crésol donne de la *méthylcoumarine* (F 89° C), le *p*-oxydiphényle [3] donne une *phénylcoumarine*. Au lieu d'acide malique on peut employer des acides maliques substitués, comme l'acide éthyl ou phénylmalique; les rendements sont même meilleurs. Des rendements presque quantitatifs sont obtenus par l'emploi des polyphénols : la résorcine donne l'umbelliférone (oxycoumarine, F 238° C), le pyrogalloldonne la dioxycoumarine (daphnétine, F 256°C), etc. Ainsi réalise-t-on la catalyse de condensation des coumarines par l'emploi d'échangeurs de cations minéraux thermostables au lieu d'acide sulfurique.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1726.
(2) H. v. Pechmann et C. Duisberg, *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.*, 16, 1883, p. 2122.
(3) H. Hirsch, *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.*, 23, 1890, p. 3700.

ÉLECTROCHIMIE. — *Distance minimum d'approche des ions en solution.* Note (*) de M. **Florent Heitz**, transmise par M. Paul Pascal.

Introduction. — Dans la théorie de Debye et Hückel, il intervient un paramètre $\mathring{a}$: distance minimum d'approche des ions d'un électrolyte en solution. C'est la plus petite distance à partir de laquelle aucun autre ion ne peut se rapprocher sans être soumis à des forces répulsives. Ce paramètre $\mathring{a}$ est en général ajusté d'après l'expérience quand il intervient dans les calculs de coefficient d'activité. Or, il est possible de lui attribuer des valeurs numériques théoriques.

Calcul de $\mathring{a}$. — Toute solution diluée d'un électrolyte fort, du type 1—1 par exemple, à température et pression constantes, peut être assimilée à une solution idéale ne renfermant que des molécules « dissociées ». Chaque molécule « dissociée » étant représentée par une paire instantanée d'ions, c'est-à-dire par un cation et par l'anion le plus proche à chaque instant. Cet anion est différent à chaque instant, mais comme il est impossible de repérer un ions individuel, tout se passe, en moyenne dans le temps, comme s'il n'existait en solution que des paires d'ions.

Pour chacune des paires d'ions envisagée, il existe un électron de valence (valence rompue au cours de l'ionisation) dont la trajectoire autour du cation et de l'anion est décrite par hypothèse dans un milieu de constante diélectrique macroscopique D : celle de la solution.

Lorsque l'électron de valence se trouve à grande distance du cation ou de l'anion, il possède comme toute particule en solution à température constante T, une énergie de translation : $3/2\,k\mathrm{T}$ si k est la constante de Boltzmann. Par rapport à des axes liés à l'un des noyaux des ions, si l'électron possède à l'infini une énergie

$$\frac{3}{2}k\mathrm{T},$$

à la distance r, il possède, en plus, une énergie

$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{\mathrm{D}r}$$

si e est la charge de l'électron.

Comme pour tout électron, tant que son énergie totale

$$\mathrm{U}=\frac{3}{2}k\mathrm{T}-\frac{1}{2}\frac{e^2}{\mathrm{D}r}$$

est positive, il peut décrire n'importe quelle orbite compatible avec l'état électrique du système.

Dès que $\mathrm{U}\leqq 0$, cet électron ne peut plus décrire que des orbites bien déterminées autour de l'ion envisagé.

La limite à partir de laquelle le rayon de la trajectoire de l'électron de valence ne peut plus être considéré comme variant de façon continue est donnée par

$$r=\frac{1}{3}\frac{e^2}{\mathrm{D}k\mathrm{T}}.$$

C'est la plus petite distance à laquelle peut s'approcher l'électron de valence d'un ion en solution, sauf évidemment si la taille de l'ion lui-même impose une limite supérieure.

En considérant que cet électron de valence représente la charge d'un anion, la plus petite distance à laquelle peuvent se rapprocher un anion et un cation sans perdre leur caractère d'ion est donc

$$\frac{1}{3}\frac{e^2}{\mathrm{D}k\mathrm{T}}.$$

C'est la valeur théorique de la distance minimum d'approche des ions $\mathring{a}$ de la théorie de Debye et Hückel.

En généralisant au cas d'ions de valence z, la distance minimum d'ap-

proche des ions sera

$$\mathring{a} = \frac{1}{3} \frac{z^2 e^2}{\mathrm{D}k\mathrm{T}},$$

sauf toujours si la taille de l'un des ions est supérieure à cette valeur, auquel cas il impose sa valeur.

(*) Séance du 16 mars 1959.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Sur un modèle de pré-précipitation pour certains alliages à durcissement structural.* Note de M. **Jack Manenc**, présentée par M. Maurice Roy.

Le calcul précis de la diffusion en satellites des rayons X, donnée par deux formes de complexes, montre qu'il est théoriquement possible de faire la différence entre le modèle périodique et le modèle non périodique. Pour les alliages cuivre-titane, c'est le modèle non périodique qui convient le mieux.

On connaît actuellement (1) toute une variété d'alliages susceptibles de durcissement structural, où le début de la décomposition par revenu et trempe, est caractérisé par une diffusion des rayons X sous forme de satellites.

Pour expliquer cette forme de diffusion anormale, deux théories au moins ont été envisagées. L'une prend pour structure de base une modulation périodique de forme variable, du réseau, avec déplacements des plans réticulaires (100) perpendiculairement à eux-mêmes. Les calculs à l'aide d'un tel modèle, précisés dernièrement (2), conduisent à des nœuds satellites équidistants de la tache de Bragg, mais dont l'intensité peut être différente. L'autre théorie (3), fait intervenir des germes de précipités, répartis sans corrélation dans les cristaux. Chaque germe est plan, de faible épaisseur dans une direction [100], avec une distance réticulaire différente de celle de la matrice sursaturée pour cette direction. Dans les autres directions [010] et [001], les distances réticulaires sont les mêmes; les plans du germe sont ceux de la matrice déplacés perpendiculairement à eux-mêmes. Deux feuillets de matrice appauvrie existent de part et d'autre du germe avec des déplacements plans suivant [100], tels que la distance réticulaire moyenne de l'ensemble soit égale à la distance réticulaire de la matrice non perturbée.

Le modèle non périodique n'a fait l'objet que d'un calcul avec approximation. Dans les résultats qui suivent nous précisons, pour ce cas, les formes de la diffusion en fonction des déplacements réticulaires, de l'ordre de diffraction et du nombre de plans qui composent le modèle. Nous considérons des plans (100) de distance réticulaire moyenne d et de compo-

sition atomique uniforme et constante. Les figures de diffusion se trouvent uniquement sur la rangée [100] de l'espace réciproque. Sur les figures 1 *a* et 2 *a* sont dessinées les variations Δd, en fonction de la position n du plan, par rapport au centre du modèle, pour deux formes de complexes. Pour la première forme, le nombre de plans dans le précipité est égal au nombre de plans de la matrice appauvrie, pour l'autre ces nombres sont différents.

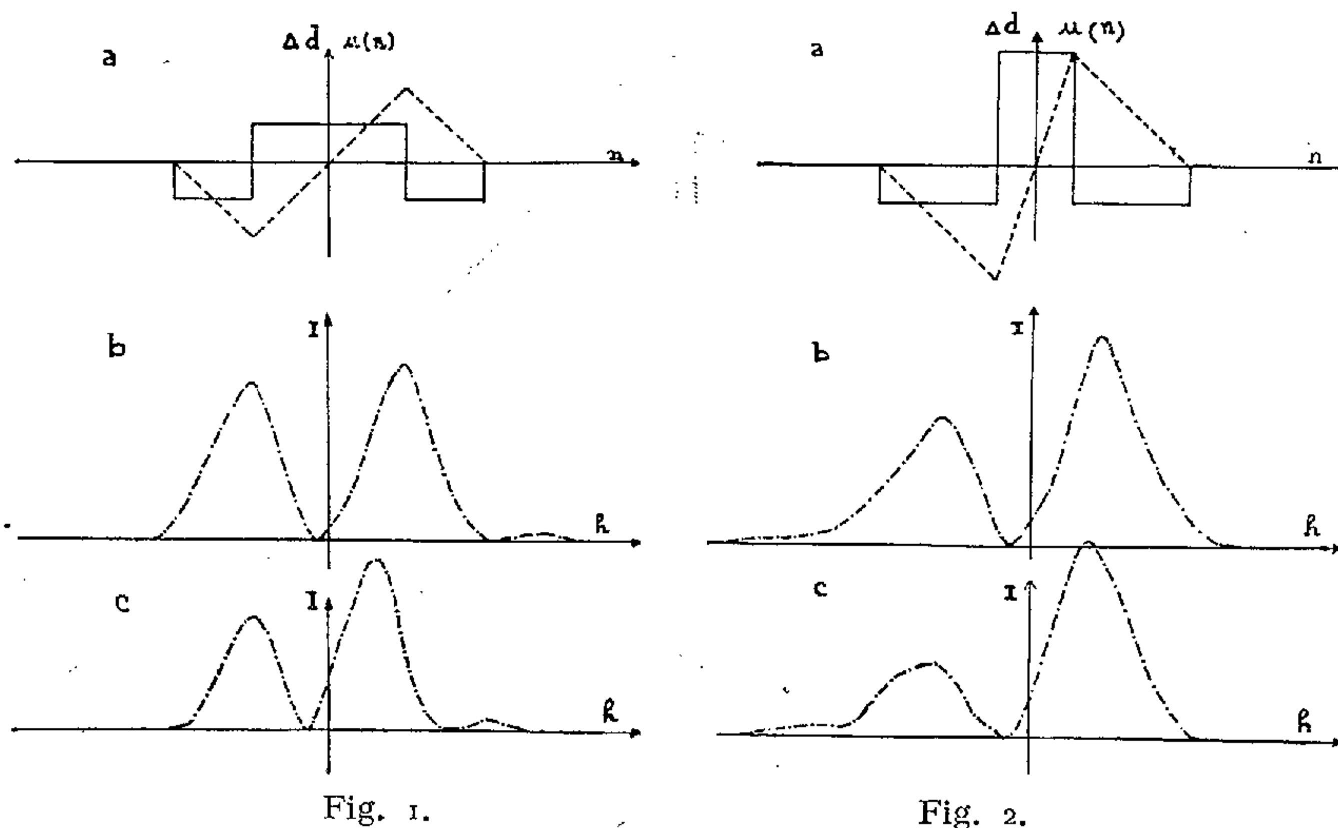


Fig. 1. Fig. 2.

Les courbes en pointillés représentent les déplacements réticulaires $u(n)$, à partir du plan central du complexe. Il n'est pas nécessaire de tenir compte de la discontinuité atomique pour le calcul ([4]), l'amplitude s'annulant rapidement au voisinage des nœuds que nous considérons séparément.

En tenant compte de la symétrie du modèle, nous arrivons pour la formule donnant l'intensité diffusée I en dehors du nœud d'ordre H, correspondant au réseau moyen, à l'expression

$$\mathrm{I}(h)=\mathrm{A}^2\left\{\sum_{\sigma}\left(\left[\cos\left(2\pi\frac{\mathrm{H}\,u(n)}{d}\right)-1\right]\cos(2\pi hn)-\sin\left(2\pi\frac{\mathrm{H}\,u(n)}{d}\right)\sin(2\pi hn)\right)\right\}^2.$$

Le coefficient A dépend de H, sa variation n'est pas à considérer au voisinage du nœud. Le nombre h, compris entre $-0,5$ et $+0,5$ détermine la position dans l'espace réciproque sur la rangée [100], et σ se rapporte à la partie perturbée du cristal, que nous appelons complexe.

La formule de l'intensité montre qu'elle n'a pas la même valeur pour les positions h et $-h$ dans l'espace réciproque, de part et d'autre du nœud H. De plus les maximums des satellites sont déplacés dans une même direction. C'est ce que montrent les courbes suivantes, calculées à partir des courbes $u(n)$ des figures 1 *a* et 2 *a*, à l'aide d'un analyseur harmonique.

Pour les courbes de la figure 1 : $|\Delta d/d| = 0{,}003$, le nombre de plans considérés est 40.

Pour la figure 1 *b*, H est égal à 2 et pour 1 *c*, H est égal à 6.

Pour les courbes de la figure 2, $\Delta d/d$ prend successivement les valeurs $-0{,}0033$ et $+0{,}01$, le nombre de plans est 40, la figure 2 *b* correspond à $H = 2$ et la figure 2 *c* à $H = 4$.

Les unités pour I sont arbitraires et nous avons fait en sorte que les ordonnées maximales soient sensiblement égales.

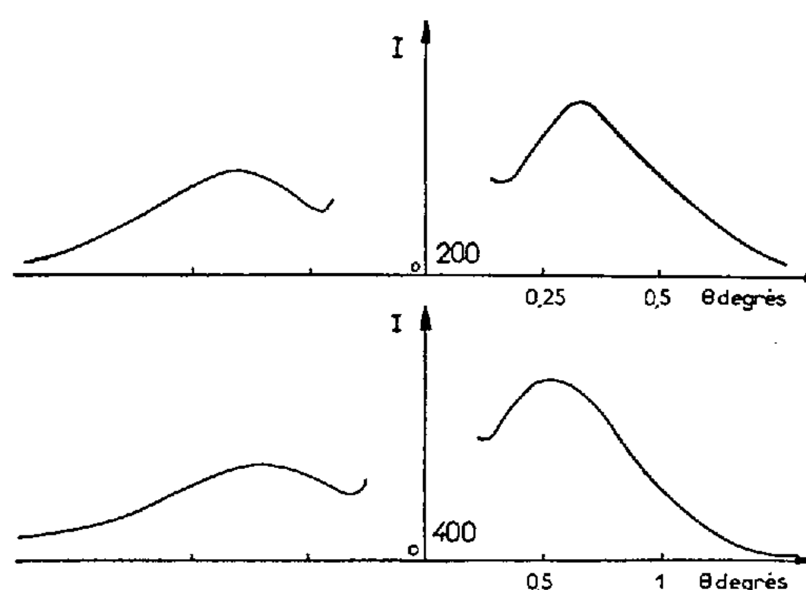


Fig. 3.

Cette transformation de l'intensité en fonction de l'ordre ou de la taille du complexe n'existe pas dans le calcul avec approximations.

Nous avons recherché des preuves expérimentales d'une telle diffusion Nous les avons trouvées pour des alliages de cuivre durcis par du titane. La précipitation, au début, est caractérisée par de la diffusion anormale en forme de satellites sur les diagrammes de diffraction des rayons X. La forme de ces satellites correspond au modèle précédent. La figure 3 montre l'intensité diffusée dans la direction du centre, au voisinage des raies (200) et (400) pour un alliage à 4,2 % de titane, vieilli 1 h à 450° C. On voit nettement que les maximums des satellites ne sont pas équidistants du pic central.

(1) J. MANENC, *Acta Metallurgica*, 7, 1959, p. 124.
(2) T. J. TIEDEMA, J. BOUMAN et W. G. BURGERS, *Acta Metallurgica*, 5, 1957, p. 310.
(3) A. GUINIER, *Acta Metallurgica*, 13, 1955, p. 510.
(4) H. EKSTEIN, *Phys. Rev.*, 68, nos 5-6, 1945, p. 120.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion et solubilité de l'hydrogène dans le fer et les aciers extra-doux.* Note (*) de MM. **JACQUES PLUSQUELLEC**, **PIERRE AZOU** et **PAUL BASTIEN**, présentée par M. Albert Portevin.

Il a été étudié l'influence d'un écrouissage préalable, tant à l'ambiante qu'à la température de l'air liquide, sur la solubilité de l'hydrogène dans un acier à basse teneur en carbone. De plus, le coefficient de diffusion a été déterminé, à 20° C, en utilisant des éprouvettes sphériques.

L'influence d'une déformation plastique du fer et des aciers extra-doux sur le comportement de l'hydrogène dans le métal, a fait l'objet de plusieurs travaux de notre part [1]. Le but de cette Note est de préciser la solubilité du gaz dans le fer lorsque celui-ci a été soumis à un écrouissage préalable par traction simple, soit à la température ambiante, soit dans l'air liquide. L'acier utilisé avait la composition chimique suivante : C, 0,08 %; Si, 0,04 %; S, 0,032 %; P, 0,011 %; Mn, 0,35 %.

Les éprouvettes recuites sous vide et polies électrolytiquement furent usinées et disposées comme le montre la figure 1 après déformation plastique au taux désiré, caractérisé par la déformation rationnelle $\delta = \text{Log}_e(S_0/S)$].

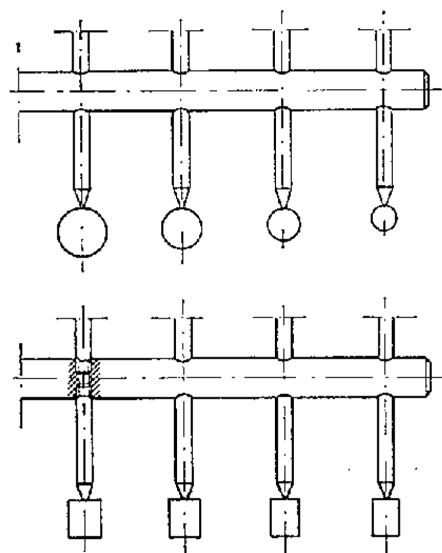


Fig. 1.

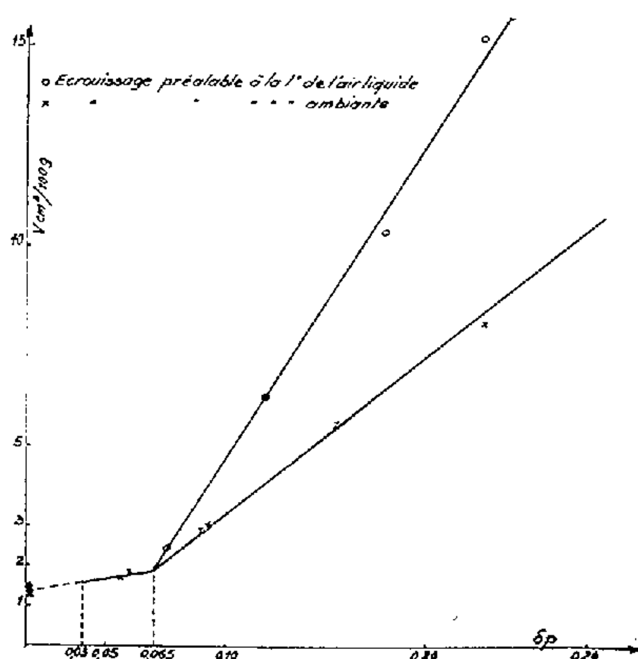


Fig. 2.

Fig. 1. — Montage des sphères et des cylindres sur leur support : cylindres prélevés sur éprouvettes écrouies, pour mesure des volumes d'hydrogène et sphères pour études sur la diffusion de ce gaz.

Fig. 2. — Quantités d'hydrogène introduites en fonction de la déformation rationnelle. La courbe entre 0,00 et 0,03 est extrapolée du fait de l'impossibilité d'obtenir dans ce domaine une déformation homogène.

Le chargement en hydrogène réalisé suivant la méthode décrite dans une Note précédente [2], sans interruption de courant pendant 48 h, permet d'atteindre le niveau de saturation correspondant à ces conditions de chargement. Les quantités d'hydrogène introduites étaient ultérieurement déterminées par extraction sous vide à 600° C. Entre la fin du chargement et cette détermination, les échantillons étaient maintenus dans l'air liquide afin d'éviter tout départ de gaz. La figure 2 représente les résultats obtenus, tant pour les aciers écrouis à l'ambiante que pour ceux déformés dans l'air liquide. Deux comportements différents apparaissent :

Pour des déformations rationnelles, inférieures à 0,065, aucune distinction n'est possible entre les deux types d'écrouissage, lequel n'agit que faiblement sur les quantités mises en solution.

Au-dessus de 0,065, deux faits essentiels se manifestent :

— Le volume de gaz dissous est fonction linéaire de la déformation

rationnelle δ. Pour $\delta = 0{,}25$, il devient 8 fois plus important que dans l'état recuit.

— L'influence de la température d'écrouissage est prépondérante. Dans le cas de l'air liquide, on double la valeur du volume obtenu pour un même écrouissage.

L'explication de cette différence doit se trouver dans les processus différents de déformation plastique. Au début, compte tenu de la localisation préférentielle ([3]) de l'hydrogène dans les défauts des plans (112), la faible influence de l'écrouissage sur les volumes absorbés est à relier au glissement laminaire (simple) des plans (110), modalité se conservant jusqu'au point de transition ($\delta = 0{,}065$). Au-delà de celui-ci, interviennent les familles

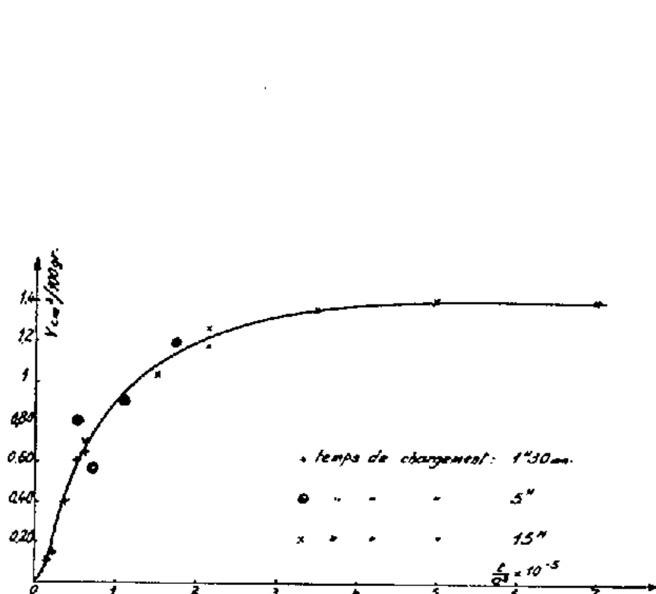


Fig. 3.

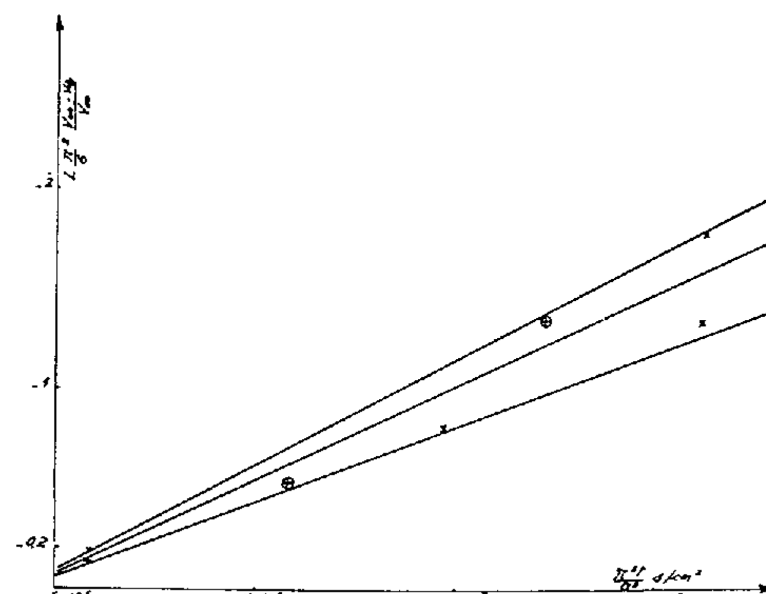


Fig. 4.

Fig. 3. — Quantités d'hydrogène introduites en fonction de t/a^2.

Fig. 4. — $\mathrm{Log}_e(\pi^2/6, [(V_\infty - Vt)/V_\infty]$ en fonction de $(\pi^2 t)/a^2$.

de plans (112) soit par glissement turbulent (double) à l'ambiante, soit par maclage dans l'air liquide, ce dernier procédé créant des défauts plus importants et entraînant donc un accroissement de la quantité d'hydrogène absorbée. Toutefois, un point important subsiste concernant « l'atteinte » de la saturation, à savoir le coefficient de diffusion. Le cylindre de longueur infinie n'étant pas accessible expérimentalement, nous avons utilisé des sphères afin d'appliquer les équations de la diffusion avec des conditions aux limites permettant une intégration aisée. La méthode décrite ci-après a permis la détermination du coefficient de diffusion de l'acier recuit. Elle sera appliquée ultérieurement avec certaines précautions, au cas de l'acier écroui.

D'après Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 C.$$

L'intégration au cas d'une sphère ayant une concentration uniforme et nulle au temps $t_0 = 0$ permet de prévoir la quantité de substance diffusante,

ici le volume V_t absorbé au temps t en fonction de la quantité V_∞ qu'elle aurait absorbée à l'équilibre $(t=\infty)$: Si a est le rayon de la sphère, on peut écrire

$$\frac{V_t}{V_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-Dn^2\frac{\pi^2 t}{a^2}\right).$$

Formule qui peut se réduire si t/a^2 est grand à

$$\frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} = \frac{6}{\pi^2}\exp\left(-D\frac{\pi^2 t}{a^2}\right).$$

Si, dans notre cas, les lois de la diffusion sont satisfaites, avec un coefficient de diffusion D constant, la courbe obtenue en portant en ordonnées $\operatorname{Log}_e[(V_\infty - V_t)/V_\infty](\pi^2/6)$ et en abscisses $(\pi^2 t)/a^2$ doit être une droite dont le coefficient angulaire sera en valeur absolue égal à D.

Les essais effectués sur des sphères usinées au 1/50e de millimètre, recuites sous vide puis polies électrolytiquement avec contrôle au microscope (*fig.* 1), de diamètre variant entre 4 et 12 mm, pendant des durées de chargement de 1 h 30 mn, 5 et 15 h, ont permis de tracer les courbes des figures 3 et 4. Il en résulte que si l'on admet, ainsi que nous l'autorise la faible dispersion des résultats, la validité des lois de Fick, le coefficient de diffusion lors du chargement par électrolyse est de

$$\boxed{D_{20^\circ C} = (9,1 \pm 1,5).10^{-7}\,\text{cm}^2/\text{s},}$$

valeur précise par rapport à la dispersion des résultats de divers auteurs [4], [5], [6] et [7].

(*) Séance du 16 mars 1959.

[1] P. AMIOT, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 164.
[2] J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3454.
[3] J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1195.
[4] SYKES, BURTON et GEGG, *J. Iron Stel Instit.*, 156, 1947, p. 171.
[5] RICHARD, M. BARRER, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 1242.
[6] R. C. FRANK, E. SWETS et L. FRY, *J. Appl. Phys.*, 29, n° 6, juin 1958, p. 892.
[7] BARANOWSKI, SZKLARSKA et SMIALOWSKI, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 5, n° 2, 1957, p. 191.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des polyéthylènes par diffraction des rayons X aux petits angles.* Note (*) de M. **CLAUDE SELLA**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La diffraction des rayons X aux petits angles permet une étude précise de l'influence de la structure moléculaire des polyéthylènes et de leur histoire thermique et mécanique sur l'organisation cristalline de ces polymères.

Les polyéthylènes donnent des diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles particulièrement intenses et aisément enregistrables jusqu'à 600 Å au moyen des diffractomètres à compteurs. L'origine du phénomène se révèle, comme nous l'avions proposé ([1]) ainsi que Keller ([2]), être une véritable réflexion de Bragg sur les arrangements réguliers et périodiques de microlamelles monocristallines que nous avons observés au microscope électronique dans les édifices cristallins les plus complexes et les plus variés ([1]), ([3]). Ces empilements plus ou moins parfaits forment des domaines dont chacun est assimilable à un paracristal à grande échelle.

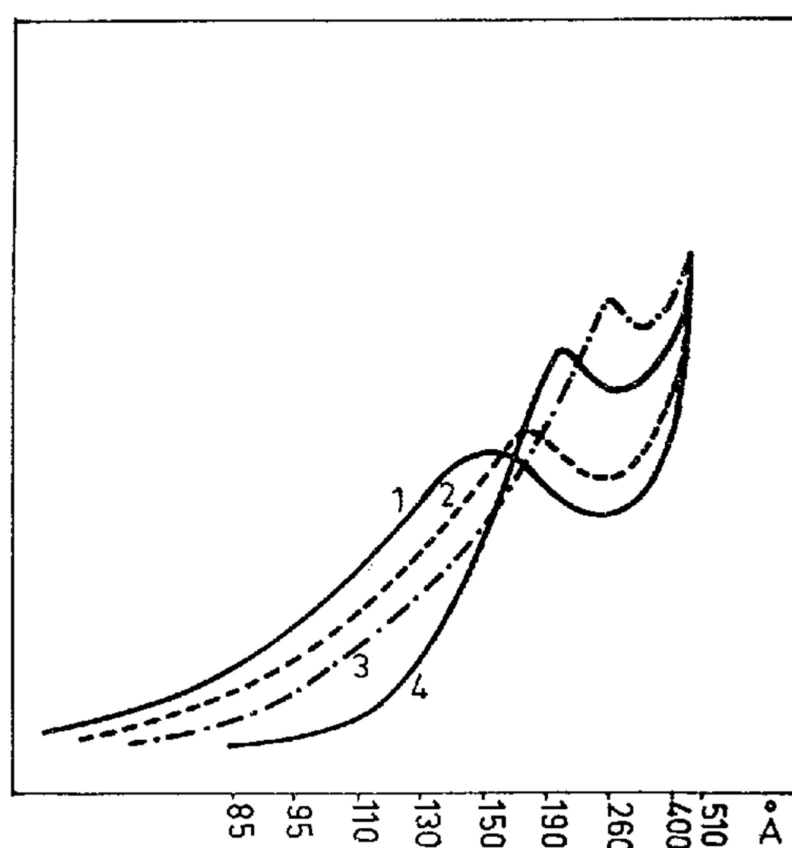


Fig. I.

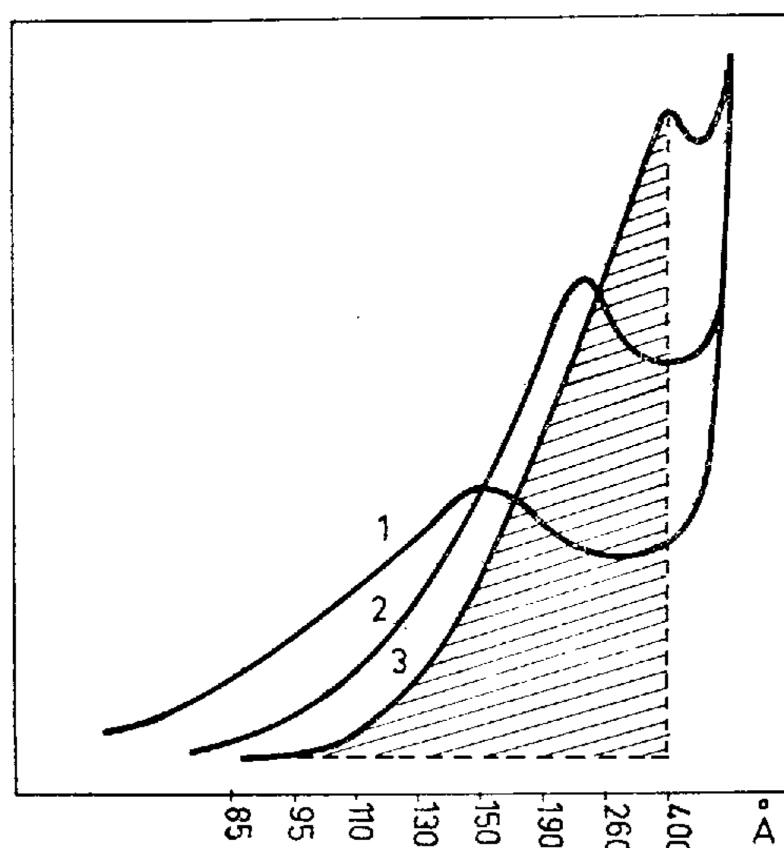


Fig. II.

La diffraction X sur un ensemble de tels domaines donne aux petits angles un ou plusieurs ordres d'interférences, qui permettent, en accord avec les principes développés par Hosemann ([4]), d'évaluer les fluctuations de l'épaisseur lamellaire moyenne. Ces fluctuations peuvent être faibles. Ainsi, dans le cas des polythènes basse pression les cristaux préparés par refroidissement de solutions dans le xylène présentent une structure lamellaire très régulière donnant jusqu'à quatre ordres de diffraction correspondant à une période voisine de 120 Å, en accord avec les observations directes au microscope électronique. Les poudres commerciales extraites à partir de solutions ont une structure analogue (période 100 à 140 Å avec deux ou trois ordres de diffraction). Des stratifications lamellaires régulières, de même période (80 à 140 Å) s'observent également à la surface du polymère massif ([1]), ([3]), mais il ne s'agit là que d'un effet superficiel, les périodes observées dans la masse par diffraction X aux petits angles étant très supérieures (300 à 400 Å) et moins régulières (un ou deux ordres de diffraction).

Il semble donc que dans la cristallisation, soit en solution, soit en surface

du polymère fondu, les phénomènes de mobilité moléculaire et d'énergie superficielle permettent la formation de lamelles de périodes plus courtes et plus régulières que celles observées dans la masse. Les interférences données par les polymères massifs (plaquettes de 1,5 mm d'épaisseur) correspondent, en effet, à des périodes de 100 à 400 Å suivant la structure moléculaire et l'histoire thermique et mécanique de l'échantillon. Ainsi un polythène H. P. de grade 2, fondu à 160° et trempé dans l'azote liquide à — 196°, cristallise avec une période moyenne de 150 Å (*fig.* I, courbe 1). Ramené à 20° sa structure évolue lentement et après 400 h sa période atteint 180 Å (*fig.* I, 2). Cette évolution, liée à une mobilité moléculaire à l'état solide peut être accélérée par chauffage. Ainsi, après 3 h à 100° le diagramme (I, 4) beaucoup moins étalé a son maximum à 220 Å. Après fusion et recuit total (48 h à 107°) suivi d'un refroidissement lent (10° par heure) la période atteint 250 Å (I, 3). Un recuit prolongé n'amène plus de variations de cette période qui est un maximum pour le polymère. Les modifications structurales dues à la trempe sont d'autant plus marquées que la température de trempe est plus basse et que la vitesse de trempe est plus rapide. Elles s'accompagnent de variations importantes des propriétés viscoélastiques (module de Young dynamique, pertes mécaniques, etc.).

Type.	Grade.	$[\eta]$ (dl/g).	$\overline{M}$ ($\times 10^{-3}$).	CH_3 pour 1000 C.	C=C pour 1000 C.	Recuit total. P.	Recuit total. C %.	Trempe à — 196°. P.	Trempe à — 196°. C %.	Étiré à 20°. P.
Haute pression	100 000	0,2	2,0	60	3	220	21	220	20	–
	2 000	0,42	5,6	45	2	200	48	220	44	–
	500	0,56	9,0	35	1,4	210	50	200	45	–
	20	0,81	16,0	28	0,8	220	53	180	47	110
	7	1,01	23,0	20	0,5	230	56	170	49	–
	2	1,1	30,0	15	0,3	250	59	150	52	–
	0,9	1,3	35,0	10	0,2	260	62	160	54	–
Basse pression Ziegler	2	1,10	40	7	0,9	320	77	220	70	–
	0,4	1,7	70	5	0,8	360	79	250	71	170
	0,25	2,0	90	4	0,8	370	80	250	71	–
	0,11	2,7	140	4	0,7	360	79	240	71	–
	–	5,8	400	3	0,7	350	77	240	70	–
	–	11	1 000	3	0,6	340	75	240	68	200
Phillips	0,55	1,6	70	2	1,5	420	88	280	76	–

$[\eta]$, viscosité intrinsèque dans la tétraline à 80° pour le type H. P., à 130° pour le type B. P.;

$\overline{M}$, masse moléculaire moyenne en nombre calculée à partir des courbes de distribution pour le type H. P., et à partir de la relation $[\eta] = 5,1.10^{-4} M^{0,725}$ pour le type B. P.;

P, période en angströms déduite des diagrammes de diffraction X aux petits angles;

C %, cristallinité déduite des diagrammes X aux grands angles (en rayonnement monochromatique par transmission).

Le tableau ci-dessus indique, en fonction de la structure moléculaire, la période moyenne et la cristallinité du polymère, d'une part, après trempe à — 196°, d'autre part après recuit total. Dans ce dernier cas,

la période maximale atteinte dépend principalement du degré de ramification du polymère. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'étude de polymères dont on modifie progressivement la structure moléculaire par un traitement convenable. Ainsi, un polythène modifié par irradiation γ donne, après fusion et recristallisation, une période plus courte que le produit non irradié. De même, un polythène H. P. de grade 20 (période 220 Å) soumis à un greffage radiochimique présente pour un taux de greffe d'environ 100 % une période de 150 Å s'il est greffé avec l'acrylonitrile, de 160 Å avec l'acétate de vinyle, de 150 à 180 Å avec le styrène, etc. On observe souvent dans ces greffes deux périodes, l'une correspond au polythène non greffé et l'autre à la phase greffée. Dans certains cas, après traitement d'homogénéisation on n'a plus qu'une période unique intermédiaire. Un phénomène analogue se produit lorsqu'on mélange deux polythènes dont l'un est linéaire et l'autre ramifié. On observe deux périodes distinctes ou une seule, intermédiaire, suivant le traitement d'homogénéisation.

Il faut noter également que les intensités diffractées aux petits angles sont proportionnelles à la cristallinité du polymère. La mesure de l'intensité se fait par planimétrie de l'aire définie comme il est indiqué dans l'exemple de la courbe 3 (*fig.* II, aire hachurée) relative à un PE Ziegler (80 % cristallin). La courbe 2 est celle d'un PE H. P. de grade 20 (47 % cristallin) et la courbe 1 celle d'un PE H. P. greffé au styrène (35 % cristallin). Il y a là une méthode de mesure de la cristallinité, plus rigoureuse pour la plupart des polymères que celle basée sur la diffraction X aux grands angles où les intensités « amorphe » et « cristalline » sont souvent superposées.

(*) Séance du 9 mars 1959.

(1) C. Sella, *Symp. Int. Chim. Macromol.*, Prague, septembre 1957, com. n° 173.

(2) A. Keller et A. O'Connor, *Nature*, 180, 1957, p. 1289.

(3) C. Sella et J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 410.

(4) Hosemann, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 520.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

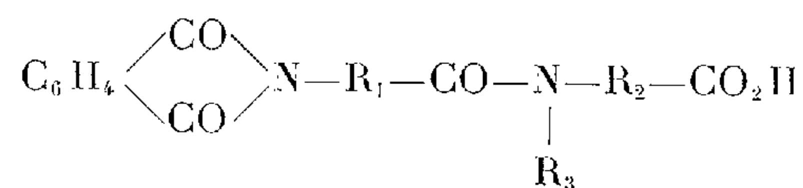
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'aminoacides analogues à des dipeptides par condensation de l'acide amino-11 undécanoïque et d'α-amino-acides.* Note (*) de MM. **Georges Champetier** et **Michel Guinot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation de l'acide glycylamino-11 undécanoïque NH_2-CH_2-CO-NH-$(CH_2)_{10}$-CO_2H, de l'amino-11 undécanoïl-glycine NH_2-$(CH_2)_{10}$-CO-NH-CH_2-CO_2H et de l'amino-11 undécanoïl-sarcosine NH_2-$(CH_2)_{10}$-CO-N(CH_3)-CH_2-CO_2H.

La copolycondensation directe par chauffage d'un ω-aminoacide et d'un α-aminoacide ne permet pas de préparer des copolyamides. Il doit être possible cependant d'obtenir des copolyamides à motifs alternés en couplant, au préalable, l'α et l'ω-aminoacide dans un aminoacide contenant le motif dimère, et en réalisant la polycondensation de cet aminoacide analogue à un dipeptide.

Pour effectuer le couplage des deux aminoacides α et ω nous avons utilisé la méthode que J. C. Sheehan et V. S. Franck [1] ont employée pour préparer des di et tripeptides. Elle consiste à bloquer tout d'abord, par phtalylation, la fonction amine de l'un des aminoacides $NH_2—R_1—CO_2H$ — celle qui devra rester libre dans le diaminoacide final —, puis à préparer le chlorure de phtalimidoacide dont l'azote est ainsi protégé.

Ce chlorure de phtalimidoacide est condensé ensuite avec l'autre aminoacide $NH(R_3)—R_2—CO_2H$ suivant une méthode dérivant de celle de Shotten-Baumann; on obtient le composé



dont on peut libérer la fonction amine suivant la méthode de Ing et Manske [2] par action de l'hydrazine.

Nous avons appliqué cette suite de réactions à la synthèse des corps suivants :

Acide glycylamino-11 undécanoïque...	$NH_2—CH_2—CO—NH—(CH_2)_{10}—CO_2H$
Amino-11 undécanoïl-glycine.........	$NH_2—(CH_2)_{10}—CO—NH—CH_2—CO_2H$
Amino-11 undécanoïl-sarcosine........	$NH_2—(CH_2)_{10}—CO—N(CH_3)—CH_2—CO_2H$

Les *phtalimidoacides* s'obtiennent aisément par fusion d'un mélange équimoléculaire d'anhydride phtalique et de l'acide aminé correspondant [3]. La phtalylglycine est connue F 193-195°. Le dérivé correspondant à l'acide amino-11 undécanoïque n'a pas encore été décrit F 88-89°.

Analyse d'azote : $C_{19}H_{25}O_4N$, calculé 4,23 %; trouvé 4,2-4,29 %.

Il est soluble dans l'acétone et le chloroforme à froid. Il se dissout à chaud dans la plupart des autres solvants organiques, mais reprécipite par refroidissement. Il est insoluble dans l'eau.

Les *chlorures d'acides* des deux dérivés précédents se préparent facilement par action du chlorure de thionyle. Le chlorure d'acide de la phtalylglycine est recristallisé dans un mélange de benzène et d'heptane; celui de l'acide phtalylamino-11 undécanoïque doit être recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole F 36-37°. Les deux chlorures

d'acides sont très solubles dans la plupart des solvants organiques, sauf les hydrocarbures aliphatiques. Ils sont stables s'ils sont conservés à l'abri de l'air humide.

La *réaction de condensation*

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N-R_1-COCl + \underset{\displaystyle R_3}{HN}-R_2-CO_2H$$

$$\rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N-R_1-CO-\underset{\displaystyle R_3}{N}-R_2-CO_2H + HCl$$

est effectuée habituellement en milieu aqueux en neutralisant l'acide chlorhydrique libéré par une base forte, ou mieux par une substance jouant le rôle de tampon, par exemple la magnésie que fixe le pH à 10 (1). Mais, avec l'acide amino-11 undécanoïque qui ne se dissout en milieu aqueux qu'à des pH de l'ordre de 12 provoquant l'hydrolyse rapide du groupe phtalimide, cette technique ne peut pas être employée.

Nous avons utilisé comme solvant la diéthylaniline qui, de plus, a l'avantage de fixer l'acide chlorhydrique libéré par la réaction. Le chlorure d'acide en solution dans le dioxanne est versé lentement dans une solution chaude de l'acide amino-11 undécanoïque dans la diéthylaniline. Après réaction, la solution obtenue est versée dans un grand volume d'eau acidulée qui dissout la diéthylaniline, tandis que le phtalylglycylamino-11 undécanoïque précipite. Il est recristallisé dans l'alcool F 166°.

Analyse d'azote : $C_{21}H_{28}O_5N_2$, calculé 7,21 %; trouvé 7,15-7,31 %.

La condensation du chlorure de phtalylamino-11 undécanoïle avec la glycine ou la sarcosine s'effectue en milieu aqueux en présence d'un mélange de bleu de bromothymol et de phénolsulfone phtaléine. Le chlorure d'acide en solution dioxannique est versé dans la solution aqueuse de l'α-amino-acide en ajoutant une solution concentrée de carbonate de potassium de façon à maintenir le colorant à une teinte verte. En fin de réaction, le mélange est étendu d'eau et précipité par l'acide chlorhydrique.

Phtalylamino-11 undécanoïl-glycine F 132°.

Analyse d'azote : $C_{21}H_{28}O_5N_2$, calculé 7,21 %; trouvé 7,15 %.

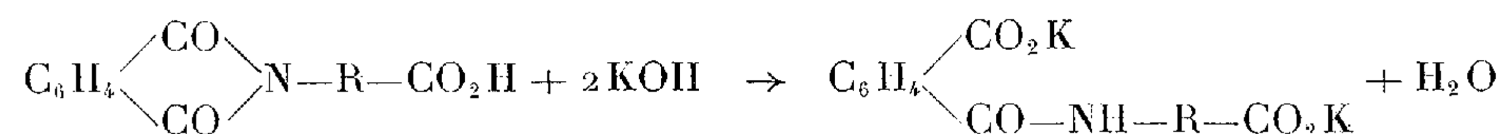
Phtalylamino-11 undécanoïl-sarcosine F 99°.

Analyse d'azote : $C_{22}H_{30}O_5N_2$, calculé 6,96 %; trouvé 7,02-7,02 %.

Les dérivés phtalylés peuvent être dosés par alcalimétrie en milieu alcoolique ou hydroalcoolique. Le dosage direct est effectué en présence de crésol-sulfone-phtaléine avec une précision de 1 %, mais il ne convient pas pour l'acide phtalylglycylamino-11 undécanoïque.

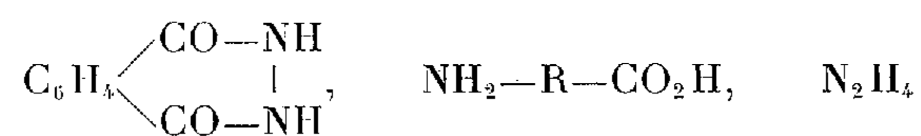
Le dosage en retour est basé sur l'ouverture du cycle phtalimide sous

l'action d'une base forte en excès,



Le titrage en retour, effectué en présence de phénolphtaléine, s'applique à tous les dérivés phtalylés avec une erreur relative de 1 %.

La *libération de la fonction amine bloquée* est effectuée en traitant la solution alcoolique du dérivé phtalylé par un excès d'hydrazine à 70° environ. Il se forme le complexe



qui se décompose facilement par l'acide chlorhydrique normal en donnant le chlorhydrate de l'aminoacide cherché, du chlorhydrate d'hydrazine et du phtalhydrazide qui précipite. Par addition d'une base à la solution, on obtient l'aminoacide sous sa forme neutre.

L'acide glycylamino-11 undécanoïque est très peu soluble dans l'eau, même à chaud. Il se dissout dans les solvants de l'acide amino-11 undécanoïque F 193°.

Analyse d'azote : $C_{13}H_{26}O_3N_2$, calculé 10,85 %; trouvé 10,95-10,93 %.

L'amino-11 undécanoïl-glycine peut être recristallisé dans l'eau. Aiguilles F 230°.

Analyse d'azote : $C_{13}H_{26}O_3N_2$, calculé 10,85 %; trouvé 10,78-10,82 %.

L'amino-11 undécanoïl-sarcosine est plus soluble dans l'eau que le précédent et peut être recristallisé dans les mélanges d'eau et d'alcool méthylique F 195°.

Analyse d'azote : $C_{14}H_{28}O_3N_2$, calculé 10,37 %; trouvé 10,45-10,30 %.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) J. C. SHEEHAN et V. S. FRANCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1856.
(2) H. R. ING et R. H. F. MANSKE, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2348.
(3) J. H. BILLMAN et W. F. HARTING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1473.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une grandeur caractérisant les complexes résultant de l'addition des hydrocarbures aromatiques sur les protéines cellulaires.* Note de MM. **ODILON CHALVET** et **CARL MOSER**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'interprétation des expériences d'Heidelberger et Moldenhauer [1] faite en tenant compte d'observations bien connues concernant les propriétés des hydrocarbures cancérogènes [2] a conduit à penser que ceux-ci

se fixent aux protéines cellulaires, soit par une de leurs liaisons, soit par deux de leurs sommets situés en position para.

Oliverio et Heildelberger [3] ont donné des arguments expérimentaux en faveur de cette hypothèse.

S'il en est ainsi il doit se former deux types de complexes entre les hydrocarbures et les protéines. Nous dirons que ces complexes sont de type I ou II selon qu'ils résultent d'une addition sur une liaison ou sur deux sommets opposés.

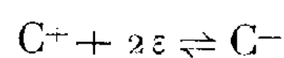
En admettant que ces additions sont électrophiles et en supposant que les protéines sont en excès par rapport à l'hydrocarbure on a pu calculer [4] des grandeurs L et S théoriquement proportionnelles aux quantités maximales de complexes des types I et II qui pourraient se former à la suite d'un badigeonnage.

On a trouvé que toutes les substances étudiées dans la Note précitée [4] sauf l'anthanthrène sont cancérogènes lorsque L est supérieur ou égale à 0,01. On a depuis observé [5] que les résultats de ces calculs restent les mêmes si l'on suppose que l'hydrocarbure est en excès par rapport aux places réactives des protéines.

TABLEAU I.

Composés étudiés.	Module du coefficient de β dans E. Complexe de type I.	Complexe de type II.	Activité cancérogène.
3.4-8.9-dibenzopyrène	0,03588	–	++++
3.4-9.10-dibenzopyrène	0,02788	–	++++
3.4-benzopyrène	0,02374	–	++++
Anthanthrène	0,01394	0,12968	—
1.2-7.8-dibenzanthracène	0,02375	0,16112	+
1.2-5.6-dibenzanthracène	0,04407	0,16102	++
1.2-benzanthracène	–	0,11957	—
Pentaphène	–	0,05490	—
1.2-3.4-dibenzanthracène	–	0,14016	—
1.2-benzonaphtacène	0,01070	0,04770	—
1.2-9.10-dibenzonaphtacène	0,00887	0,11704	—

Nous nous sommes intéressés à l'étude de quelques grandeurs caractérisant les complexes. Parmi celles-ci la somme E des énergies associées à la dernière orbitale occupée et à la première orbitale inoccupée permet des observations intéressantes. Cette grandeur correspond pour une molécule à ce que Mulliken [6] désigne sous le nom d'électronégativité dans le cas d'un atome. C'est elle qui interviendrait dans l'expression du potentiel d'oxydoréduction de la réaction



$$C^{+} + 2\varepsilon \rightleftharpoons C^{-}$$

si C^+ désigne le système délocalisé du complexe résultant de l'addition électrophile.

Les énergies associées aux orbitales ont été calculées à l'aide de la machine du National Physical Laboratory de Teddington selon la méthode de Muller, Pickett et Mulliken (7) en adoptant les paramètres suivants :

$$\beta_{CX} = 2\beta_{CC}, \qquad \alpha_X = \alpha_C \pm 0,5\beta_{CC},$$

CX représente une des liaisons entre l'hydrocarbure C et l'atome X du système protéinique.

Le tableau I montre les valeurs obtenues pour le module du coefficient de l'intégrale de résonance β dans E, pour les deux types possibles de complexes (cette valeur ne dépend pas du signe choisi dans l'expression de α_X). On n'a tenu compte que des complexes pouvant théoriquement se former en quantité appréciable, c'est-à-dire pour lesquels L ou S sont supérieurs ou égaux à 0,01.

On observe que pour les corps cancérogènes le coefficient C du complexe de type I est compris entre 0,024 et 0,044. Le coefficient C du complexe de type II n'entre jamais dans cet intervalle pour les corps étudiés. Ces faits sont à rapprocher de ceux signalés récemment par Mason (8).

(1) *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.

(2) *Voir*, par exemple, A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

(3) V. T. OLIVERIO et C. HEIDELBERGER, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1094; C. HEIDELBERGER, Communication au 7e *Congrès International sur le Cancer*, Londres, 1958.

(4) O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3457.

(5) R. DAUDEL, Communication personnelle.

(6) *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 782; 3, 1935, p. 573.

(7) *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4770.

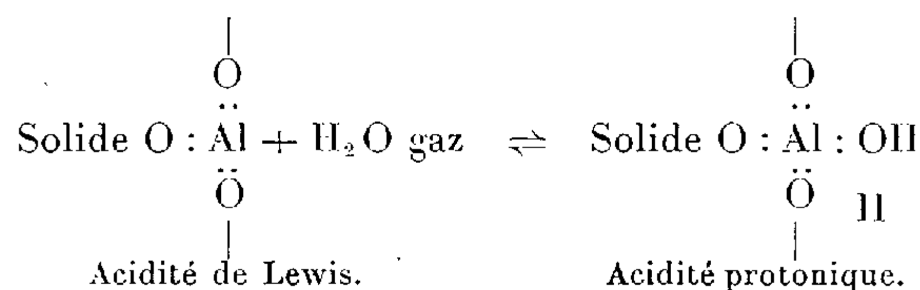
(8) *Nature*, 181, 1958, p. 820.

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés superficielles de certains oxydes métalliques, acidité de Lewis, acidité protonique.* Note de M. **Charles Eyraud**, Mmes **Jeannine Lenoir** et **Françoise Corbet**, présentée par M. Paul Pascal.

On montre que l'équilibre : acidité de Lewis ⇌ acidité protonique sur la surface d'une alumine ne dépend que de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau. On en déduit une méthode thermogravimétrique de détermination de l'acidité de Lewis.

L'étude des gels mixtes silice-alumine a conduit de nombreux auteurs à associer certaines propriétés catalytiques à l'acidité superficielle du solide (1), (2). Comme l'admettent Oblad, Thomas et Tamele (3), (4), (5),

l'acidité de Lewis se transforme en acidité protonique en milieu aqueux. En réalité, ces deux acidités donnent lieu à un équilibre qui ne dépend que de la pression partielle de la vapeur d'eau et de la température, selon la réaction



La thermogravimétrie en atmosphère contrôlée ([6]) montre que l'équilibre est totalement déplacé vers la gauche pour des pressions partielles de vapeur d'eau inférieures à 10^{-4} mm Hg et pour des températures égales ou supérieures à 400° C. A ces mêmes températures, il est complètement déplacé vers la droite pour une pression de vapeur d'eau de l'ordre de quelques millimètres de mercure. En outre, la réaction est presque instantanée. On en déduit une méthode rapide et sûre pour doser l'acidité de Lewis d'un oxyde métallique, tel que l'alumine ou l'oxyde de titane, qui consiste à déshydrater le solide à 500° C sous vide d'une pompe à diffusion jusqu'à poids constant, puis à admettre de la vapeur d'eau sous une pression de 10 mm Hg, à la même température. L'un de nos essais a porté sur une alumine θ de surface spécifique 45 m^2/g. L'expérience montre que, quel que soit le traitement préalable, l'acidité de Lewis spécifique reste constante tant que la surface spécifique ne varie pas. La figure ci-dessous fait état de quatre mesures effectuées sur cette alumine.

La courbe A est relative à la première mesure d'acidité, la courbe B à une nouvelle détermination après reprise d'eau à température ordinaire. Enfin, les essais C et D sont relatifs au même échantillon traité respectivement à 1000 et à 1200° C. L'acidité de Lewis exprimée en milliéquivalents par mètre carré est de $3,5.10^{-3}$ méquiv/m^2 dans ces quatre essais. A l'échelle moléculaire, une molécule de base (H_2O) occupe, compte tenu de la surface spécifique dans chaque cas, une surface de 60 Å^2. Le prétraitement à 1200° a, en effet. réduit la surface spécifique dans le rapport de la reprise d'eau à 500° C. Or, si l'on admet que l'alumine θ mise en œuvre, préparée à haute température par hydrolyse du chlorure d'aluminium dans le chalumeau oxhydrique, présente principalement des surfaces à densité d'atomes maximum, un atome d'aluminium superficiel tétracoordonné occupe, compte tenu de la structure du solide mis en œuvre, une surface d'environ 60 Å^2. On démontre ainsi que pour une alumine pure, qui n'a fixé aucun atome métallique étranger superficiel, l'acidité de Lewis est une mesure rigoureuse du nombre d'atomes d'aluminium superficiels. Elle peut constituer, par conséquent, une mesure indirecte de la surface spécifique de l'oxyde métallique considéré.

Il est possible d'utiliser d'autres « bases » que l'eau. Le dioxane, par exemple, augmente la sensibilité de la méthode par son poids moléculaire élevé. Il faut dans ce cas réaliser la neutralisation en phase vapeur à une température inférieure à 200° C pour éviter la pyrolyse de la base.

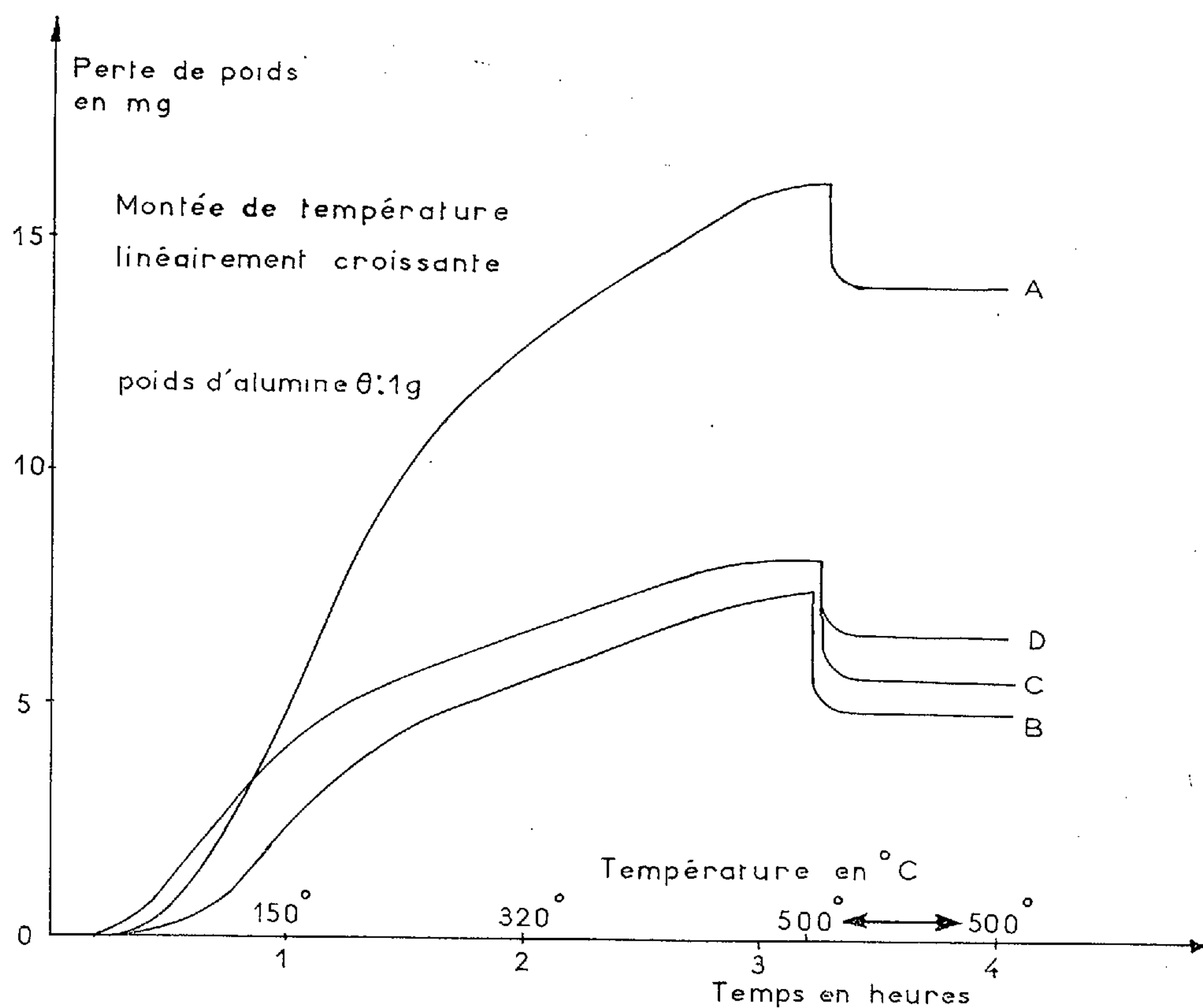


Fig. 1.

Cette détermination thermogravimétrique d'acidité est plus simple à mettre en œuvre que la méthode calorimétrique [7], qui nécessite des conditions très strictes de scissité des produits et de l'appareillage utilisés, ainsi qu'une agitation à très faible puissance, inopérante pour maintenir en suspension les grains du solide dans le liquide calorimétrique. Le renseignement calorimétrique peut être obtenu à la thermobalance par une étude d'équilibres à diverses températures pour une pression de vapeur d'eau convenable.

La détermination précise de l'acidité de Lewis d'oxydes métalliques simples ou complexes et son évolution au cours de traitements thermiques ou chimiques divers [8] doit permettre de rendre compte des propriétés catalytiques de nombreuses masses de contact.

([1]) Y. TRAMBOUZE, L. DE MOURGUES et M. PERRIN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1023.
([2]) Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN, J. L. WEILL et M. PRETTRE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 228.
([3]) *Discussion Faraday Soc.*, n° 8, 1950, p. 279.
([4]) *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2564.
([5]) *Discussion Faraday Soc.*, n° 8, 1950, p. 270.
([6]) CH. et I. EYRAUD, *Laboratoire*, 12, 1955, p. 13-20.
([7]) L. DE MOURGUES, *Thèse*, Lyon, 1957.
([8]) Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN, J. L. WEILL et M. PRETTRE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 998.

(*Centre de 3e cycle de Chimie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques aldéhydes et cétones à partir des sels de manganèse des acides correspondants.* Note de M. **PIERRE MASTAGLI** et Mlles **PAULETTE LAMBERT** et **CHRISTIANE HIRIGOYEN**, présentée par M. Marcel Delépine.

La pyrogénation des sels de manganèse est proposée comme une modification de la classique réaction de Piria. Elle fournit des rendements supérieurs en aldéhydes et surtout en cétones.

La classique réaction de Piria permettant d'obtenir des cétones ou des aldéhydes par pyrolyse de sels de calcium est à peu près abandonnée. L'ensemble des auteurs ayant pratiqué cette réaction indiquent des rendements médiocres ou imprécis ([1]). L'emploi des sels de baryum ou parfois de zinc, ne semble pas donner de meilleurs résultats ([2]). Aussi, par la suite, a-t-on réalisé cette réaction au four électrique en présence de catalyseurs tels que les sels ou oxyde de manganèse. de titane ou de thorium avec de très bons rendements.

Nous avons pensé que, peut-être, la pyrolyse des sels de manganèse d'acides nous permettrait d'obtenir les cétones correspondantes. Par extension, la pyrolyse de ces mêmes sels en présence de formiate de manganèse devrait nous permettre d'obtenir des aldéhydes avec des rendements également appréciables.

Mode opératoire. — Le sel de manganèse de chacun des acides a été préparé en ajoutant, en quantité moléculaire, l'acide utilisé, à une solution aqueuse de carbonate de sodium. L'addition d'une solution de chlorure de manganèse fait précipiter le sel de manganèse attendu.

Le formiate de manganèse est préparé par addition de carbonate de manganèse en quantité moléculaire à de l'acide formique concentré.

Les sels sont ensuite filtrés et séchés à l'étuve. Dans le cas des cétones, le sel de manganèse de l'acide, dans le cas des aldéhydes, le formiate de manganèse, intimement mélangé au mortier avec le sel de manganèse de l'acide utilisé, sont chauffés au bain de sable, 2 h et demie à 3 h dans un

ballon de Claisen, en laissant distiller doucement le liquide obtenu. Pour l'obtention des cétones lourdes (dioctylcétone, diheptadécylcétone, dibenzylcétone) il y a avantage à chauffer sous un vide partiel. Du premier distillat, l'aldéhyde ou la cétone cherchés sont obtenus par fractionnement.

Sels de manganèse.	Cétone obtenue.	Rdt (%).
Propionate..................	Diéthycétone	52
Butyrate....................	Dipropylcétone	42
Heptanoate..................	Dihexylcétone	50
Caprylate...................	Diheptylcétone	62
Pélargonate.................	Dioctylcétone	30
Stéarate....................	Diheptadécylcétone	50
Phénylacétate...............	Dibenzylcétone	53

Étant donné l'imprécision des anciens auteurs sur les rendements en cétone obtenue, nous avons tenu à faire quelques essais, dans les mêmes conditions que plus haut, sur les sels de calcium. Ces essais confirment bien l'avantage de la pyrolyse des sels de manganèse sur celle des sels de calcium.

Caprylate de calcium....................	30 %	de diheptylcétone
Caprylate de manganèse..................	62 »	diheptylcétone
Stéarate de calcium.....................	24 »	diheptadécylcétone
Stéarate de manganèse...................	50 »	diheptadécylcétone
Propionate de calcium...................	15 »	diéthylcétone
Propionate de manganèse.................	52 »	diéthylcétone

Encouragés par ces résultats, nous avons étendu la méthode à l'obtention des aldéhydes. Dans ce cas, nous avons employé la proportion de 3 mol de formiate de manganèse pour 1 mol de sel de manganèse de l'acide soumis à la pyrolyse.

Sels de manganèse.	Aldéhyde obtenu.	Rdt (%).
Propionate......................	Propanal	21
Butyrate........................	Butanal	18
Heptanoate......................	Heptanal	60
Caprylate.......................	Octanal	53
Pélargonate.....................	Nonalal	31
Undécylénate....................	Undécylénal	30
Stéarate........................	Octadécanal	19
Phénylacétate...................	Phényléthanal	20

Il faut remarquer que les rendements sont bons et assez proches les uns des autres pour les cétones. Pour les aldéhydes ils sont plus faibles dans l'ensemble, mais les termes en C_7 et C_8 nous ont donné tout de même des résultats très satisfaisants.

Cette méthode de Piria, complètement délaissée, peut donc donner des

rendements appréciables, dans certains cas, proches même, de ceux obtenus par méthode catalytique, tout en présentant le gros avantage de n'exiger ni four électrique, ni catalyseur. Elle mérite donc de retenir l'attention.

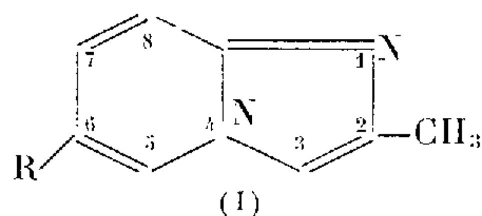
(1) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 761; HAEHN, *Berichte*, 39, 1906, p. 704; WIELAND, *Berichte*, 37, 1904, p. 1143.
(2) STOBBE, *Lieb. Ann.*, 308, 1899, p. 175; KRAFF, *Berichte*, 15, 1882, p. 1718; MORGAN et HOLMES, *Chem. Zent.*, 1, 1925, p. 2215.

(*Faculté catholique de Paris.*)

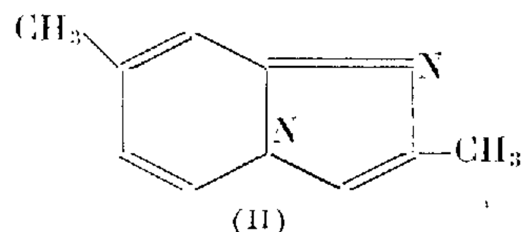
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux pyrimidazoles, aza-6 et aza-8 pyrimidazoles 2-substitués.* Note de MM. **NGUYEN P. BUU-HOI, LOUIS PETIT** et **NGUYEN-DAT XUONG**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que la réaction de Tschitschibabin pour la synthèse du méthyl-2 pyrimidazole à partir de la chloracétone et de l'amino-2 pyridine peut être généralisée à des amino-2 pyridines diversement substituées, et même aux amino-2 pyrimidines, des méthyl-2 aza-8 pyrimidazoles étant obtenus dans ce dernier cas.

En faisant réagir la monochloracétone sur l'amino-2 pyridine, Tschitschibabin (1) a obtenu le méthyl-2 pyrimidazole (I; R=H) sous forme d'une base liquide, bouillant à 120-140° sous 14 mm et qu'il a caractérisé par son chloroplatinate. Des composés possédant la structure (I) nous intéressent en raison de l'analogie structurale qu'ils présentent avec les dérivés de l'indole d'une part, et les bases puriques, d'autre part; nous avons ainsi été amenés à examiner de plus près cette réaction.



(I)

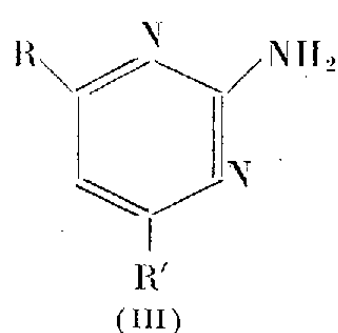


(II)

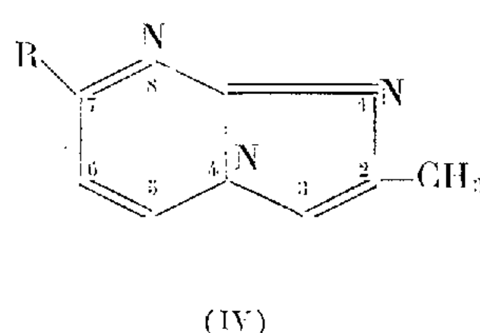
Nous avons pu constater ainsi que la monochloracétone se combine de façon analogue avec des amino-2 pyridines portant des substituants divers et en positions variées sur le noyau pyridique. Ainsi, à partir de la méthyl-5 amino-2 pyridine, de la méthyl-4 amino-2 pyridine, et de la chloro-5 amino-2 pyridine, nous avons obtenu respectivement le diméthyl-2.6 pyrimidazole (I; $R=CH_3$), le diméthyl-2.7 pyrimidazole (II), et le chloro-6 méthyl-2 pyrimidazole (I; R=Cl). Ces pyrimidazoles 2-méthylés se présentent sous la forme, soit de liquides, soit de solides à points de fusion peu élevés.

Nous avons pu constater également que la monochloracétone réagit également sur l'amino-2 pyrimidine (III; R=H) et sur l'amino-2 méthyl-4 pyrimidine (III; $R=CH_3$, R'=H), dans le sens d'une cyclisation pyrimi-

dazolique; dans le premier cas, on aboutit au méthyl-2 aza-8 pyrimidazole (IV; R=H), et dans le second cas, au diméthyl-2.7 aza-8 pyrimidazole (IV; $R=CH_3$).

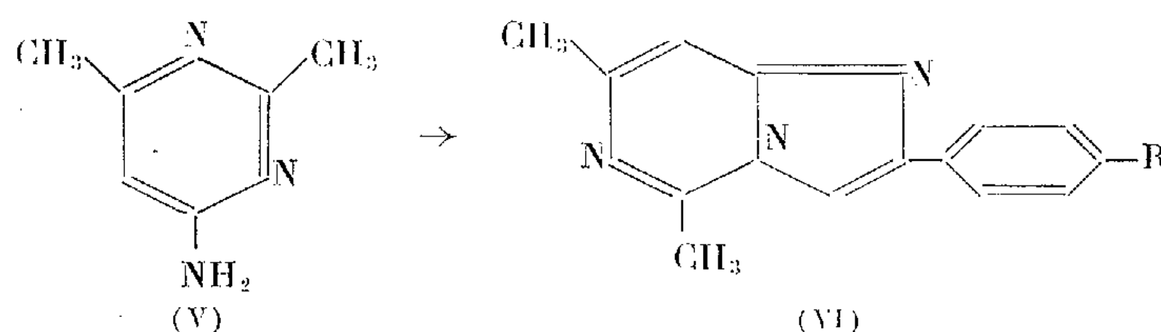


(III)



(IV)

L'aptitude des amino-2 pyrimidines à fournir des aza-8 pyrimidazoles ([2]) est, par ailleurs, confirmée par le fait que la présence de plusieurs substituants sur le noyau pyrimidique n'empêche pas la cyclisation. Ainsi, à partir de l'amino-6 diméthyl-2.4 pyridine (V) d'une part, et d'autre



(V) (VI)

part, d'une série de bromures de phénacycles, nous avons préparé plusieurs diméthyl-5.7 aryl-2 aza-6 pyrimidazoles de formule générale (VI); l'amino-2 diméthyl-4.6 pyrimidine (III; $R=R'=CH_3$) fournit également des azapyrimidazoles dans des conditions analogues.

Voici les caractéristiques de quelques-unes des substances indiquées plus haut :

Méthyl-2 *pyrimidazole* (I; R=H). — Préparé en faisant bouillir pendant 3 à 6 h, une solution, en quantités équimoléculaires, de monochloracétone et d'amino-2 pyridine, dans l'éthanol; après refroidissement, on précipite le bromhydrate de la base formée avec de l'éther anhydre, et alcalinise une solution aqueuse de ce précipité par du carbonate de sodium. La base libre est une huile jaune pâle, $É_{18}$ 134-135°, $n_D^{24°}$ 1,6000 ($C_8H_8N_2$, calculé %, C 71,2, H 5,1 et N 23,7; trouvé %, C 71,0, H 5,2 et N 23,6). Les substances ci-dessous ont été préparées de façon similaire.

Diméthyl-2.6 *pyrimidazole* (I; $R=CH_3$). — Liquide jaune pâle, $É_{20}$ 155-156°, $n_D^{24°}$ 1,6010 ($C_9H_{10}N_2$, calculé %, C 73,9, H 6,8 et N 19,1; trouvé %, C 74,0, H 6,9 et N 19,0).

Diméthyl-2.7 *pyrimidazole* (II). — Cristallise du cyclohexane en aiguilles incolores, F 59° ($C_9H_{10}N_2$, calculé %, C 73,9, H 6,8 et N 19,1; trouvé %, C 73,8, H 6,7 et N 19,2).

Chloro-6 *méthyl*-2 *pyrimidazole* (I; R=Cl). — Cristallise du cyclohexane en fins cristaux incolores, F 74° ($C_8H_7N_2Cl$, calculé %, C 57,7, H 4,2 et N 16,9; trouvé %, C 57,6, H 4,6 et N 16,8).

Méthyl-2 *aza*-8 *pyrimidazole* (IV; R=H). — Cristallise du cyclohexane en aiguilles brillantes, incolores, F 72° ($C_7H_7N_3$, calculé %, C 63,2, H 5,3 et N 31,6; trouvé %, C 63,1, H 5,2 et N 31,6).

Diméthyl-2.7 *aza*-8 *pyrimidazole* (IV; $R=CH_3$). — Cristallise du cyclohexane en aiguilles incolores, F 128° ($C_8H_9N_3$, calculé %, C 65,3, H 6,1 et N 28,6; trouvé %, C 65,3, H 6,2 et N 28,4).

Diméthyl-5.7 *phényl*-2 *aza*-6 *pyrimidazole* (VI; R=H). — Préparé à partir du bromure de phénacyle, cristallise du cyclohexane en fines aiguilles jaunâtres, F 170° ($C_{14}H_{13}N_3$, calculé %, N 18,9; trouvé %, N 18,6).

Diméthyl-5.7 (*p-fluorophényl*)-2 *aza*-6 *pyrimidazole* (VI; R=F). — Préparé à partir du bromure de *p*-fluorophénacyle, cristallise du benzène en fines aiguilles jaunâtres, F 178° ($C_{14}H_{12}N_3F$, calculé %, N 17,4; trouvé %, N 17,5).

Diméthyl-5.7 (*p-chlorophényl*)-2 *aza*-6 *pyrimidazole* (VI; R=Cl). — Préparé à partir du bromure de *p*-chlorophénacyle, cristallise du benzène en prismes brillants, jaunâtres, F 186° ($C_{14}H_{12}N_3Cl$, calculé %, N 16,3; trouvé %, N 16,0).

Diméthyl-5.7 (*p-bromophényl*)-2 *aza*-6 *pyrimidazole* (VI; R=Br). — Préparé à partir du bromure de *p*-bromophénacyle, cristallise du benzène en fines aiguilles jaunâtres, F 213° ($C_{14}H_{12}N_3Br$, calculé %, C 55,7 et H 4,0; trouvé %, C 55,4 et H 3,7).

(1) A. E. Tschitschibabin, *Ber. d. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 1704; 59, 1926, p. 2048; N. P. Buu-Hoï et N. Hoan, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 68, 1949, p. 441; N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong, P. Jacquignon et D. Lavit, *J. org. Chem.*, 19, 1954, p. 1370.

(2) N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2090.

(Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Éthers chlorhydriques et méthyliques des trois p-tolyltétraphénylcyclopentadiènols.* Note (*) de M. **André Ranjon**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La chloruration de ces carbinols a lieu sans migration anionotropique si l'on utilise le chlorure de thionyle *en présence de pyridine*. Il en est de même pour leur éthérification par l'iodure de méthyle en milieu alcalin. Les autres procédés donnent des mélanges d'isomères.

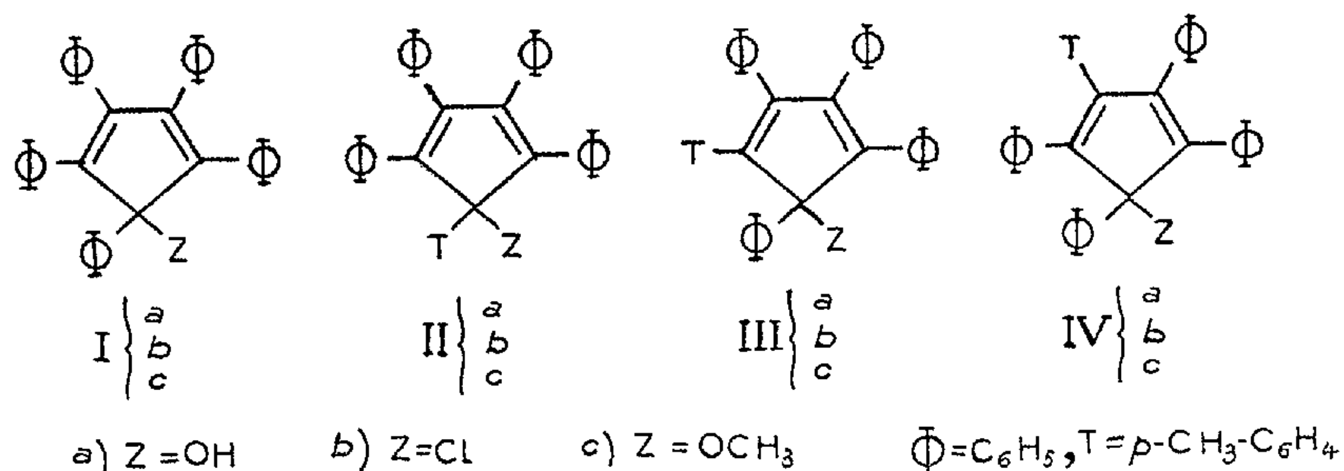
Dans le cadre de notre étude sur la photolyse de l'éther méthylique du pentaphénylcyclopentadiènol, I*a*, réaction qui donne l'hydrocarbure correspondant et du méthanal ([1a]), on a préparé, à partir des trois carbinols *p*-tolylés en 1, 2 ou 3, et tétraphénylés, II *a*, III *a*, IV *a*, récemment décrits ([2]), les chlorures et les éthers méthyliques. Ces corps constituent des matières premières pour l'accession ultérieure aux trois hydrocarbures *p*-tolylés, par la voie de la photolyse et, pour comparaison, par l'une des voies normales ordinaires.

Quelques observations sont à présenter, d'ores et déjà, sur cette étape intermédiaire.

a. Le dérivé chloré correspondant au carbinol pentaphénylé, I*a*, a été obtenu par action, à chaud, soit de l'acide chlorhydrique en solution acétique ([3]), soit du chlorure de thionyle pur ([1b]).

Dans le cas des carbinols *p*-tolylés, on devait s'attendre à observer, pour certains types de réactions, des phénomènes de migrations anionotropiques, analogues à la migration allylique ([4]), et pouvant conduire à des mélanges des trois dérivés chlorés isomères.

En effet, pour n'obtenir qu'un seul corps, il faudrait que l'un des cinq aryles (*p*-tolyle) ait une influence directrice dépassant de beaucoup celles des quatre autres (phényles), ce qui, sans doute, n'est pas le cas ici. Il est à peine besoin de rappeler que le composé pentaphénylé I *a* ne peut donner, avec ou sans migration, qu'un seul chlorure, I *b*.



En utilisant, comme agent chlorurant, du chlorure de thionyle dilué par de l'éther anhydre, *en présence de pyridine*, on a constaté que les carbinols II *a*, III *a* et IV *a*, donnent, avec de bons rendements (70 %), trois chlorures différents. Chacun de ceux-ci est, pratiquement, un corps unique, En effet, bien qu'ils aient des ressemblances par leurs formes cristallines et par le voisinage de leurs points de fusion, ces chlorures présentent, en mélange deux à deux, d'incontestables dépressions des points de fusion (de l'ordre de 6 à 9°).

Ce sont des prismes jaunes (acétone), $C_{36}H_{27}Cl$, fondant instantanément : le corps *p*-tolylé en 1, II *b*, à 177-178°, le *p*-tolylé en 2, III *b*, à 164-165°, et enfin le *p*-tolylé en 3, IV *b*, à 174-175°.

Il est logique d'en conclure que la chloruration s'est faite, dans ces conditions, sans migration anionotropique, le carbone hydroxylé seul prenant part à la réaction (type SN*i*). Cette constatation rejoint la démonstration faite récemment ([5]) sur la décomposition, en présence de bases, du chlorosulfinate d'allyle, $CH_2=CH-CH_2-OSOCl$, type de corps, ici exceptionnellement stable, dont on admet la formation intermédiaire dans l'action du chlorure de thionyle sur un alcool, et dont la décomposition, plus ou moins rapide suivant la nature de ce dernier, conduit au chlorure d'alcoyle et à de l'anhydride sulfureux.

On a constaté, par contre, que l'action de l'acide chlorhydrique en solution acétique, à chaud, sur l'un des carbinols *p*-tolylés, II *a*, donne sans doute un mélange de chlorures, car le point de fusion du produit obtenu (vers 165° instantanément) est différent de celui du chlorure *p*-tolylé en 1, II *b*, et il ne peut être amélioré par recristallisation. En mélange avec le chlorure II *b*, la dépression du point de fusion est peu nette; elle est de l'ordre de 6° avec les chlorures III *b* et IV *b*. Il y a eu vraisemblablement ici migration anionotropique.

D'ailleurs, le traitement à température ordinaire, par l'acide chlorhydrique en solution acétique, du chlorure *p*-tolylé en 1, II *b*, préformé, donne un produit dont le point de fusion (160-162°) est nettement plus bas que celui du chlorure initial, et ne peut non plus être relevé par recristallisation, ce qui est, sans doute, le signe d'une isomérisation.

b. L'éther méthylique, I *c*, du carbinol pentaphénylé I *a*, a été obtenu ([1 b]) par l'action à chaud, soit de l'iodure de méthyle en présence de potasse solide sur le carbinol I *a*, soit du méthylate de sodium sur le chlorure correspondant, I *b*.

La méthode d'éthérification des carbinols par la première technique ne provoque pas de migration, comme l'on sait ([4]). Elle a permis d'obtenir les trois éthers méthyliques II *c*, III *c* et IV *c*, $C_{37}H_{30}O$, qui cristallisent en prismes (mélange *n*-propanol-benzène), incolores ou très légèrement jaunes, et qui présentent à l'état cristallisé une belle fluorescence bleue à la lumière ultraviolette.

Les points de fusion instantanée sont, respectivement, de 203-204° pour l'éther *p*-tolylé en 1, II *c*, de 197-198° pour l'éther *p*-tolylé en 2, III *c*, et de 178-179° pour l'éther *p*-tolylé en 3, IV *c*. Ces trois isomères, en mélange deux à deux, présentent des dépressions des points de fusion de l'ordre de 3 à 10°.

Comme il était à prévoir d'après les résultats déjà connus chez les composés allyliques acycliques ([4]), l'éthérification par action du méthylate de sodium sur les chlorures *p*-tolylés en 1, II *b*, et en 3, IV *b*, donne vraisemblablement des mélanges des trois éthers. Leur séparation a révélé de peu encourageantes difficultés; ainsi une chromatographie sur alumine d'un mélange artificiel ne contenant que deux seulement de ces éthers, II *c* et IV *c*, n'a pas conduit à une séparation suffisante pour être poursuivie.

Un troisième procédé pour l'éthérification n'a pas abouti. En raison des analogies entre la série des pentaarylcyclopentadiènols et celle des triarylcarbinols, on avait supposé que les premiers, tout comme les seconds, devaient s'éthérifier facilement par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique. Il est surprenant que cette technique n'ait donné aucun résultat avec le pentaphénylcyclopentadiènol, I *a* ([6]). En opérant à partir des carbinols *p*-tolylés en 2, III *a*, et en 3, IV *a*, on obtient, après un reflux prolongé et avec de très mauvais rendements (de l'ordre de 10 %), des produits qui sont, ici encore, probablement des mélanges.

Les données ci-dessus marquent les possibilités et les difficultés de travaux portant sur le noyau cyclopentadiènique : au premier chef, les grands risques de transposition.

(*) Séance du 16 mars 1959.

([1]) *a.* Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Aubry, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170; *b.* J. Aubry, *Thèse Ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

([2]) G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 111.

([3]) K. Ziegler et B. Schnell, *Liebigs Ann.*, 445, 1925, p. 277.

([4]) R. H. De Wolfe et W. G. Young, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 828.

([5]) S. H. Sharman, F. F. Caserio, R. F. Nystrom, J. C. Leak et W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5965.

([6]) J. Aubry, non publié.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La synthèse chimique du 2-désoxy-*D*-ribose-5-phosphate.* Note de MM. **Stanislas Lewak, Roger Derache** et **Ladislas Szabó**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La synthèse du 2-désoxy-D-ribose-5-phosphate à partir de 3-O-méthyl-D-glucose est décrite.

La synthèse enzymatique d'un désoxypentose 5-phosphate à partir d'acétaldéhyde et de glycéraldéhyde phosphate par des extraits de *Escherichia coli*, *Corynebacterium diphteriæ* et *Streptococcus fecalis* a été démontrée par Racker ([1]). L'identité du produit de la réaction a été établie par comparaison avec le désoxypentose phosphate isolé à partir de désoxyadénosine ou d'un mélange de désoxypentose nucléotides comme étant le 2-désoxy-D-ribose-5-phosphate. La formation de désoxyribose-5-phosphate par des cellules de *Lactobacillus plantarum* adaptées à la fermentation du 2-désoxy-D-ribose et le métabolisme de ce glucide phosphorylé par le foie de Rat normal et atteint d'hépatome maligne ont été étudiés respectivement par Domagk et Horecker ([2]) et Boxer et Shonk ([3]). Par ailleurs, le désoxyribose-5-phosphate est le constituant glucidique des acides désoxyribonucléiques, dont la biosynthèse n'est pas encore élucidée. L'importance biochimique de cette substance nous a incité à en entreprendre la synthèse dont nous donnons la description dans cette Note.

Kenner et Richards ayant démontré ([4]) que le 3-O-méthyl-D-glucose donnait par traitement alcalin un mélange d'acides α et β métasacchariniques et que ce mélange pouvait être dégradé pour donner le 2-désoxy-D-ribose, nous avons utilisé cette séquence de réactions pour la synthèse du dérivé phosphorylé partant toutefois du 3-O-méthyl-D-glucose-6-phosphate. Cette substance est obtenue par phosphorylation du 1.2-isopropylidène-3-méthyl-D-glucose avec le diphénylphosphorochloridate en présence de pyridine anhydre. Lors des essais de l'isolement du produit de la réaction (un triester de l'acide phosphorique) nous avons observé une décomposition spontanée au contact avec de l'eau. Nous attribuons cette propriété de la substance au fait que le triester phosphorique subit une réaction de transestérification et d'élimination à cause de la présence du groupe —OH

voisin du carbone 5 du glucose, donnant un phosphate cyclique et deux molécules de phénol. Cette hypothèse est corroborée par le fait que le 1.2-isopropylidène-D-glucose-5-nitrate-6-diphénylphosphate est très stable dans les mêmes conditions. Nous étions obligés d'élaborer une méthode d'utilisation des résines échangeuses d'ions dans le benzène anhydre pour éliminer la pyridine et les produits acides de la réaction. Le produit huileux obtenu par cette méthode est certainement le 1.2-isopropylidène-3-méthyl-D-glucose-6-diphénylphosphate, car après hydrogénolyse en présence de platine d'Adams et hydrolyse acide ménagée on obtient avec un bon rendement le 3-méthyl-D-glucose-6-phosphate, isolé comme sel de baryum et sel de cyclohexylammonium cristallins (calculé % pour le sel de cyclohexylammonium : C 48,30; H 8,68; N 5,93; P 6,56; trouvé %, C 48,10; H 8,65; N 5,90; P 6,54). Le produit consomme un équivalent de periodate très rapidement et un deuxième équivalent du réactif plus lentement. Il donne les réactions des aldoses (Fehling, Benedict, Molisch, phtalate d'aniline). La titration électrométrique révèle deux dissociations acides.

Le traitement du sel de baryum du 3-méthyl-D-glucose-6-phosphate avec 3 équiv. de baryte 0,3 N et élimination de l'excès de base par une résine acide donne, après concentration, le sel de baryum de l'acide α,β-glucométasaccharinique-6-phosphate ($C_6H_{10}O_9$ $PBa_{1,5}$. H_2O, calculé %, C14,9; H 2,5; P 6,44; trouvé %, C 14,86; H 2,65; P 6,05). Par traitement acide le produit est transformé en lactone identifié par sa réaction colorée avec l'hydroxylamine et ions ferriques. Le lactone donne par traitement avec la cyclohexylamine le sel de cyclohexylamine du cyclohexylamide de l'acide α,β-glucométasaccharinique-6-phosphate (F 195-200° déc.) La titration électrométrique de cette amide révèle deux dissociations acides correspondant à un monoester de l'acide phosphorique.

Le sel de potassium de l'acide α,β-métasaccharinique-6-phosphate est dégradé selon la méthode de Ruff ([5]) et le mélange réactionnel adsorbé sur une colonne de Dowex 2 (résine échangeuse d'anions) dans sa forme de sulfate et élué à l'aide d'acide sulfurique 0,02 N. Les fractions contenant le désoxyribose-5-phosphate sont réunies, le sulfate éliminé en forme de sulfate de baryum, le filtrat concentré et le sel de baryum ou le sel de cyclohexylammonium du 2-désoxy-D-ribose-5-phosphate cristallisé, le premier d'un mélange d'eau et d'éthanol, le deuxième d'un mélange d'éthanol et d'éther (trouvé % pour sel de baryum, C16,47; H 3,13; calculé % pour $C_5H_9O_7PBa.H_2O$, C 16,34; H 2,99; pour sel de cyclohexylammonium trouvé %, C 47,74; H 9,21; N 6,71; calculé % pour $C_{17}H_{37}O_7N_2P.H_2O$, C 47,5; H 9,08; N 6,52). Le corps donne la coloration bleue dans la réaction de Dische, spécifique pour désoxypentoses, réduit les réactifs de Fehling et de Benedict ainsi que le phtalate d'aniline. Il consomme très lentement la quantité calculée de periodate et la titration électro-

métrique révèle la présence de deux fonctions acides. Son R_f est le même (0,48) que donne Racker [1].

(1) E. RACKER, *Nature*, 167, 1951, p. 408; *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 347.
(2) G. F. DOMAGK et B. L. HORECKER, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 283.
(3) G. E. BOXER et C. E. SHONK, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 535.
(4) J. KENNER et G. N. RICHARDS, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 278.
(5) O. RUFF, *Ber.*, 31, 1898, p. 1573.

(*Centre de Recherches de Physiologie et Biochimie cellulaires, Laboratoire de Chimie organique, 16 bis, avenue Paul Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les enclaves des granites du Massif Central français.* Note (*) de MM. **JEAN DIDIER** et **MAURICE ROQUES**, présentée par M. Charles Jacob.

Les granites migmatiques du Massif Central français contiennent des enclaves de schistes cristallins. Les granites circonscrits renferment des enclaves de roches microgrenues acides ou basiques. Cette répartition suggère une granitisation directe des schistes cristallins pour le premier type de gisement, et une granitisation succédant à la mise en place d'un massif microgrenu pour le second.

On peut, dans les divers granites du Massif Central français, distinguer les types d'enclaves suivants, qui sont d'ailleurs classiques :

1. ENCLAVES DE ROCHES MÉTAMORPHIQUES. — Ce sont des fragments de roches encaissantes, dont la nature varie suivant le type des formations qui entourent les granites : cornéennes, micaschistes, gneiss, migmatites, etc.

Ces enclaves se présentent, soit sous forme de blocs anguleux, soit en septums. Dans certains cas, elles peuvent être feldspathisées.

2. ENCLAVES DE ROCHES ÉRUPTIVES. — Viennent ensuite des enclaves de roches éruptives qui se présentent sous trois aspects principaux :

a. Enclaves microgrenues acides. — Assez fréquentes dans certains granites, elles ont la même teinte que la roche qui les entoure. Elles en diffèrent toutefois par leur texture, nettement microgrenue. Elles affectent parfois une forme ellipsoïdale, mais se présentent, le plus souvent, en grandes traînées à contour mal défini ayant jusqu'à plusieurs centaines de mètres et qui, sur leurs bords, passent progressivement au granite.

b. Enclaves microgrenues basiques. — De forme généralement ellipsoïdale, elles sont relativement basiques par rapport au granite dont elles se distinguent par leur couleur sombre. Ces enclaves ont, en général, une taille de quelques décimètres et un contact net avec la roche encaissante; certaines ont cependant une écorce claire qui constitue une zone de transition. Caractérisées par des structures grenues fines ou microgrenues, porphyriques ou non, elles ont au microscope un aspect très particulier. Les éléments dominants, biotite, hornblende et plagioclase, sous forme d'un enchevêtrement de baguettes, constituent un réseau dont les mailles sont occupées par un peu de quartz et de microcline. On distingue, en outre, de grands cristaux de feldspath alcalin qui semblent être tantôt des phénocristaux, tantôt des porphyroblastes du granite. Un minéral accessoire, l'apatite, est particulièrement abondant sous forme d'innombrables aiguilles, particulièrement fines.

c. Enclaves grenues. — On trouve enfin, dans certains granites, des enclaves nettement

grenues de roches différentes du granite et souvent plus basiques (diorites, gabbros, etc.). Il s'agit toutefois d'un phénomène rare.

3. LOUPES SURMICACÉES. — Les loupes surmicacées sont fréquentes en de nombreux massifs. De taille très variable (1 cm à 1 m) elles ont en général une forme lenticulaire.

Elles sont caractérisées par l'extrême abondance de la biotite mais présentent parfois, localement, des résidus plus clairs montrant, par leur structure, qu'elles sont le produit de remaniement d'anciennes enclaves d'un autre pays. Dans certains cas, elles dérivent de fragments de roches métamorphiques, mais il est possible, par ailleurs, que certaines proviennent d'enclaves de roches éruptives.

La répartition de ces différents types d'enclaves est en relation directe avec le mode de gisement des granites du Massif Central.

Dans les massifs circonscrits on note, en premier lieu, la présence systématique d'enclaves microgrenues acides ou basiques. Des feldspaths du granite, principalement des porphyroblastes, se développent fréquemment à l'intérieur de celles-ci. Alors que certains massifs ne contiennent pratiquement que des enclaves microgrenues basiques (Mayet de Montagne, Sidobre, Ussel, Meymac), d'autres, au contraire, montrent une large dominance des enclaves acides (Bois Noirs). On remarque, d'autre part, la rareté des enclaves de roches métamorphiques et des loupes surmicacées. Les premières présentent des signes indiscutables de métamorphisme de contact, mais ne sont généralement pas feldspathisées par le granite. Par contre, nous avons pu constater que certaines d'entre elles étaient à l'origine de loupes surmicacées (Sidobre, où les loupes contiennent parfois des résidus de graphite).

Dans les massifs migmatitiques, la répartition des différents types d'enclaves est totalement différente. On observe ici la présence systématique d'enclaves de gneiss ou de schistes qui sont presque toujours feldspathisées, au moins partiellement (granite du Velay, granites du Millevaches). Les loupes micacées sont également fréquentes. Les enclaves de roches éruptives sont exceptionnelles, citons cependant celles que M. Bertucat [1] a observées au sein du granite d'anatexie du Velay dans la région d'Astet (Ardèche). Disposées en essaims, elles semblent provenir de la fragmentation par le granite d'un massif de diorite plus ancien, présent, de façon fortuite, dans la série cristallophyllienne granitisée.

Les faits que nous venons de décrire suggèrent la possibilité de deux types différents de formation pour les granites du Massif Central.

Les massifs migmatitiques semblent résulter de la granitisation directe des schistes cristallins, dont on retrouve d'innombrables fragments, plus ou moins modifiés, sous forme d'enclaves. Dans ces granites, les enclaves de roches éruptives sont accidentelles, elles semblent liées à l'existence fortuite, au sein de la série cristallophyllienne, de massifs ou filons éruptifs ancien repris par le granite.

Dans les massifs circonscrits; par contre, la présence générale d'enclaves

microgrenues acides ou basiques conduit à penser que la granitisation a été précédée par la mise en place d'un massif de roches microgrenues.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) M. Bertucat, *Étude géologique du Haut Vivarais Occidental* (*Diplôme de Géologue Pétrographe de l'Université de Clermont*, 1956).

(*Faculté des Sciences de Clermont.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le déterminisme interne du rythme de croissance chez un mutant « vague » de l'*Ascobolus immersus. Note (*) de M. **Jean Chevaugeon**, présentée par M. Roger Heim.

On est conduit à rejeter successivement les deux hypothèses selon lesquelles la zonation serait un effet, soit de l'épuisement du milieu nutritif, soit d'une modification de sa composition chimique par le champignon. Le facteur déterminant la zonation siège dans les parties âgées de la culture et se propage, par voie interne, du centre vers la périphérie du thalle.

Nous savons (1) qu'il est possible d'observer sur un même thalle zoné, à un moment quelconque, toutes les phases d'une période de croissance : élongation des filaments sans ramification, ramification d'intensité croissante avec ralentissement progressif de l'extension, entrée en repos.

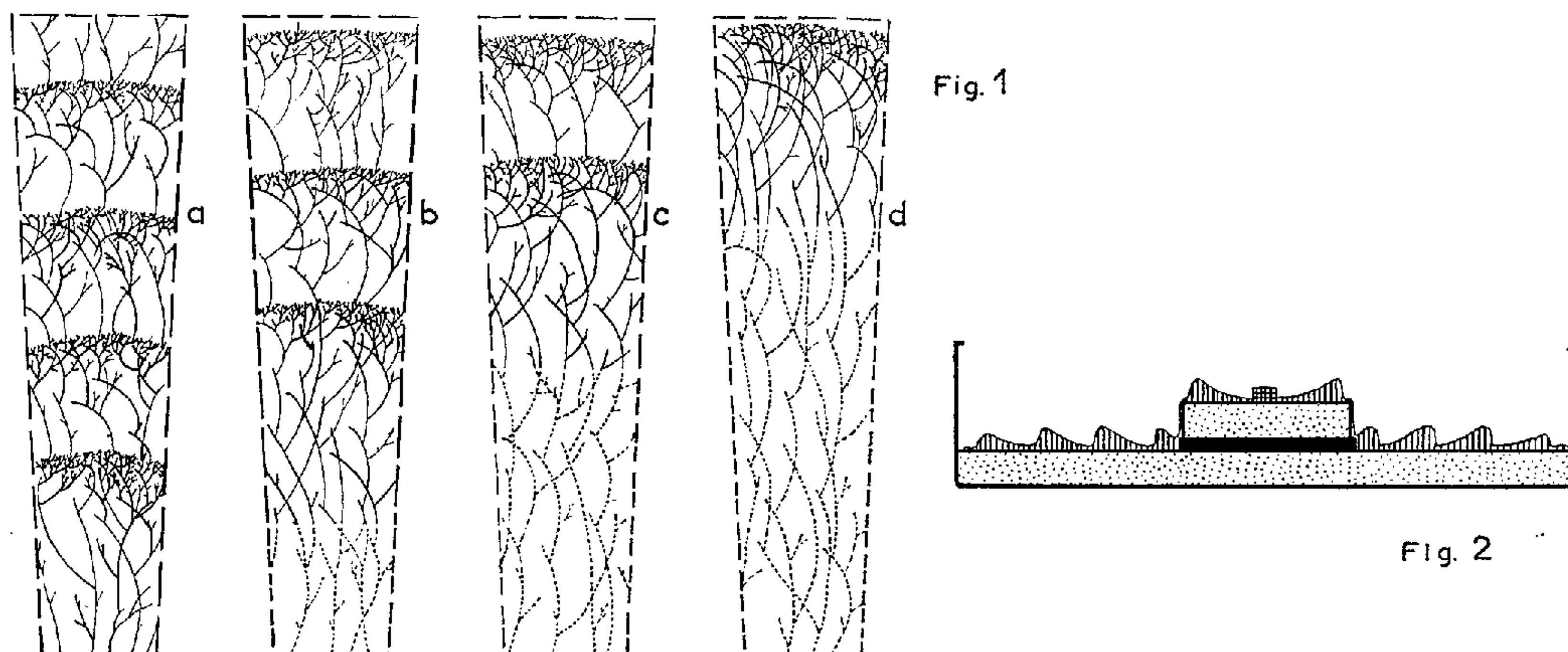


Fig. 1. — Effet retardateur d'une (*b*), deux (*c*), trois (*d*) ablations successives sur l'établissement du rythme de croissance (témoin *a*); en pointillés : les parties enlevées.
Fig. 2. — Dispositif permettant le passage du mycélium d'un substrat usé à un substrat neuf de même composition à l'origine.

Il convient d'ajouter que ces divers états du mycélium n'apparaissent jamais sous forme de secteurs bien délimités, mais comme une transformation continue et peu perceptible d'un état vers les autres tout au long de la circonférence du thalle. Ces observations ne sont pas incompatibles avec deux hypothèses admises selon lesquelles la zonation est une réponse, soit à l'épuisement du milieu, soit à sa modification par le champignon.

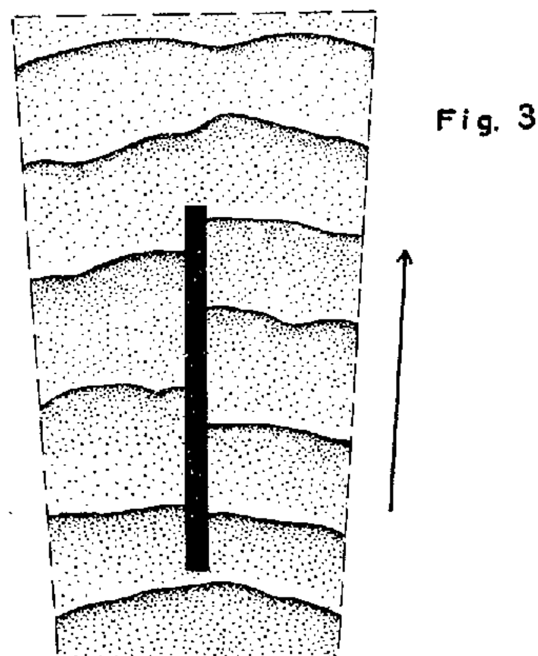
Hawker [2] estime que les zones de croissance vigoureuse accompagnées de ramifications nombreuses n'apparaissent que si les aliments sont abondants au voisinage immédiat et un peu en avant des hyphes en cours d'élongation. Un petit nombre seulement pourrait franchir la ceinture appauvrie et parvenir au-delà dans une nouvelle zone riche en aliments. Or l'ablation répétée chaque jour du centre des thalles et de la gélose sous-jacente, ne laissant en place que la marge en croissance, conserve à la culture son aspect jeune, sans vague ou zone, jusqu'à ce qu'elle atteigne le diamètre de la boîte de Petri. Si les ablations sont interrompues, l'extension par vagues réapparaît deux jours après la dernière (*fig.* 1).

Ces opérations n'assurent évidemment pas une meilleure alimentation aux hyphes périphériques : avec ou sans elles, ils sont dans une position plus favorable que les filaments du centre pour recevoir par diffusion des éléments nutritifs en provenance des régions du substrat non encore occupées par le thalle. Mais les ablations enlèvent la majeure partie du mycélium entré en repos et toute la gélose sous-jacente; il n'est donc pas possible d'écarter l'intervention d'une modification chimique du milieu.

On peut concevoir un dispositif dans lequel le champignon passe d'un milieu usé à un substrat neuf de même composition à l'origine. Si la zonation est due à des substances excrétées par le champignon et diffusant dans le milieu, on doit constater, lorsque le mycélium atteint le milieu demeuré inchangé, un retour aux caractères de jeunesse, notamment la réapparition de la croissance monopodique et un retard dans la formation du premier front de vague. Des semis sont donc déposés sur des blocs de gélose à l'extrait de malt (2 %) qui reposent sur des lames de verre légèrement plus grandes (26 × 26 × 1 mm), au centre de boîtes de Petri dans lesquelles on a coulé ce même milieu malté (*fig.* 2). Or l'intervalle de temps de 34 h qui sépare le dernier front formé sur le bloc isolé du premier édifié sur la boîte est identique à celui mesuré chez les témoins dépourvus de plaquette isolante. Par conséquent, si des échanges ont lieu entre le centre et la périphérie du thalle, ils s'effectuent par le canal des filaments et non par l'intermédiaire du substrat.

L'existence de ces échanges n'est toutefois pas démontrée. Mais il est possible de faire apparaître un décalage des phases de croissance entre deux secteurs contigus d'une culture; il suffit d'implanter au sein du milieu nutritif une lamelle de verre orientée selon un rayon du thalle (*fig.* 3). La suppression de la synchronisation du rythme de croissance entre éléments voisins se manifeste par une discontinuité souvent très grande du front des vagues de part et d'autre de la lamelle; son rétablissement intervient dès que le mycélium dépasse la lamelle; le synchronisme réapparaît avant ce moment si des rameaux passent par dessus l'obstacle et rejoignent leurs voisins sur l'autre face de la barrière. Des échanges par

voie interne selon la tangente peuvent donc seuls être responsables de l'identité de phase entre filaments contigus; le rajeunissement du thalle provoqué par les ablations décrites plus haut s'explique maintenant par l'abolition des actions exercées par les parties âgées du thalle sur la marge en croissance. La nature de ces actions reste à préciser.



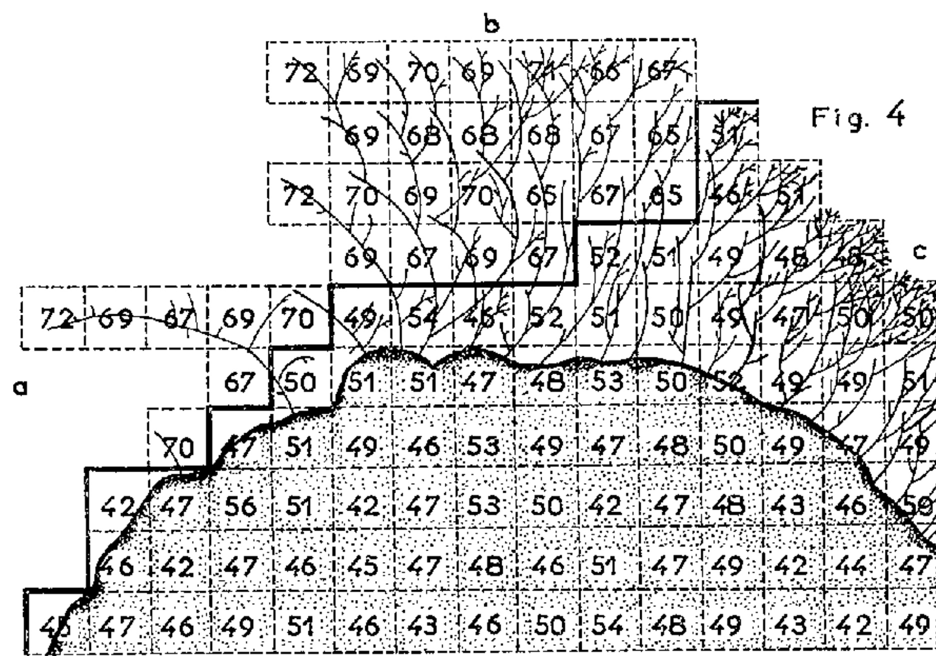


Fig. 3. — Abolition de la synchronisation du rythme de croissance entre éléments contigus par interruption des échanges tangentiels.

Fig. 4. — Temps d'apparition, en heures, du premier front selon l'origine du semis; début (*a*) et fin (*b*) de la phase d'élongation, début de l'édification d'un front (*c*); en grisé : thalle définitif.

Nous savons que les semis émettent toujours des filaments à croissance monopodique dans les premières heures de leur transplantation sur un milieu neuf; la ramification en cyme et la formation des vagues ne se réalisent qu'ensuite. Il en est de même si le semis ne comporte que quelques articles d'un fragment d'hyphe, que ces articles soient prélevés au sein d'un front ou dans une plage périphérique en cours d'élongation sans ramification. Toutefois si les semis, de taille égale (1 × 1 × 1 mm) sont découpés dans une culture au début de la construction d'une vague, le temps nécessaire pour l'édification du premier front par les jeunes thalles varie presque du simple au double, de 42 à 72 h, à 26°, sur extrait de malt à 2 %. Ces temps se répartissent en deux familles bien distinctes (*fig.* 4). Ils ne dépendent pas de la vitesse moyenne de croissance, ni du temps nécessaire pour atteindre le palier de vitesse; ils sont également sans relation avec l'importance de la masse mycélienne formant le semis : quelques articles pris sur un filament unique près du point où il a sailli hors du front édifient une première vague dans le même court espace de temps qu'un prélèvement massif dans le front lui-même ou en arrière. Ceci exclut l'intervention d'une substance banale emportée par le semis et dont l'effet serait proportionnel à la quantité.

Tout se passe comme si le caractère « formation du front en un temps court » se propageait par contamination d'article en article depuis le

centre définitivement édifié vers le sommet des hyphes en cours d'élongation et atteignait ce dernier à la fin de la phase d'extension d'une zone, provoquant l'accélération de la ramification et la dormance des rameaux.

(*) Séance du 16 mars 1959.
(1) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1381.
(2) L. E. HAWKER, *Physiology of fungi*, University of London Press, 1950.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Buxacées. Développement de l'embryon chez le* Buxus sempervirens *L.* Note (*) de M. **DANG-VAN-LIEM**, présentée par M. René Souèges.

Le *Buxus sempervirens* L. se rattache au type embryonomique du *Geum urbanum* L. avec cette différence importante que la tétrade est uniquement en B_1. Il n'y a pas de formation d'étages, mais de segments dans la cellule basale *cb* qui contribue à la formation de la partie hypocotylée et du suspenseur rudimentaire; celui-ci est réduit à quelques cellules.

L'emplacement des Buxacées dans la classification est douteuse.

Cependant beaucoup d'auteurs les rapprochent des Euphorbiacées. En effet, d'après les caractères morphologiques qui ne sont pas déterminants (unisexualité des fleurs, construction de l'ovaire à trois carpelles uniovulés) on pourrait les classer à côté des Euphorbiacées. Seulement, chez les Buxacées, les ovules sont apotropes pendants au lieu d'être épitropes pendants comme chez les Euphorbiacées. La prise en considération des caractères anatomiques n'est pas non plus déterminante; on rappellera cependant que les Buxacées sont toujours dépourvues de ces laticifères articulés ou inarticulés dont la présence est générale chez les Euphorbiacées, sauf chez les Phyllanthées.

Les recherches embryogéniques sont peu nombreuses et n'ont donné jusqu'ici que des résultats incomplets. On peut citer les travaux de K. Schnarf (1) et surtout ceux de J. Wiger (2). D'après ce dernier, le développement embryogénique des Buxacées est du type *Capsella-Bursa-pastoris* Mœnch, sous-archétype du type fondamental du *Myosorus minimus* L., chez lequel la tétrade est en A_2 et chez lequel encore la cellule basale engendre un suspenseur *sensu lato* se séparant en une hypophyse véritable et un suspenseur *sensu stricto* (3). Les conclusions de J. Wiger ont été reprises et admises par D. A. Johansen (4).

Nous avons pu, grâce à des échantillons abondamment fournis par le jardin botanique de Montpellier (5) faire une étude complète du *Buxus sempervirens* L., ce qui nous a conduit à des résultats tout à fait différents de ceux que J. Wiger a fait connaître.

La première cloison transversale dans le proembryon isole les cellules *ca*,

cb (*fig.* 1). Puis, par cloisonnement oblique des cellules apicale et basale, il se forme une tétrade de la catégorie B_1 (*fig.* 2).

La cellule apicale, *ca*, donne naissance, par segmentation oblique, à deux cellules inégales et hétérodynames *a* et *b* (*fig.* 2). La cellule *a*, se divise par une cloison transversale en deux cellules superposées dont l'une reste

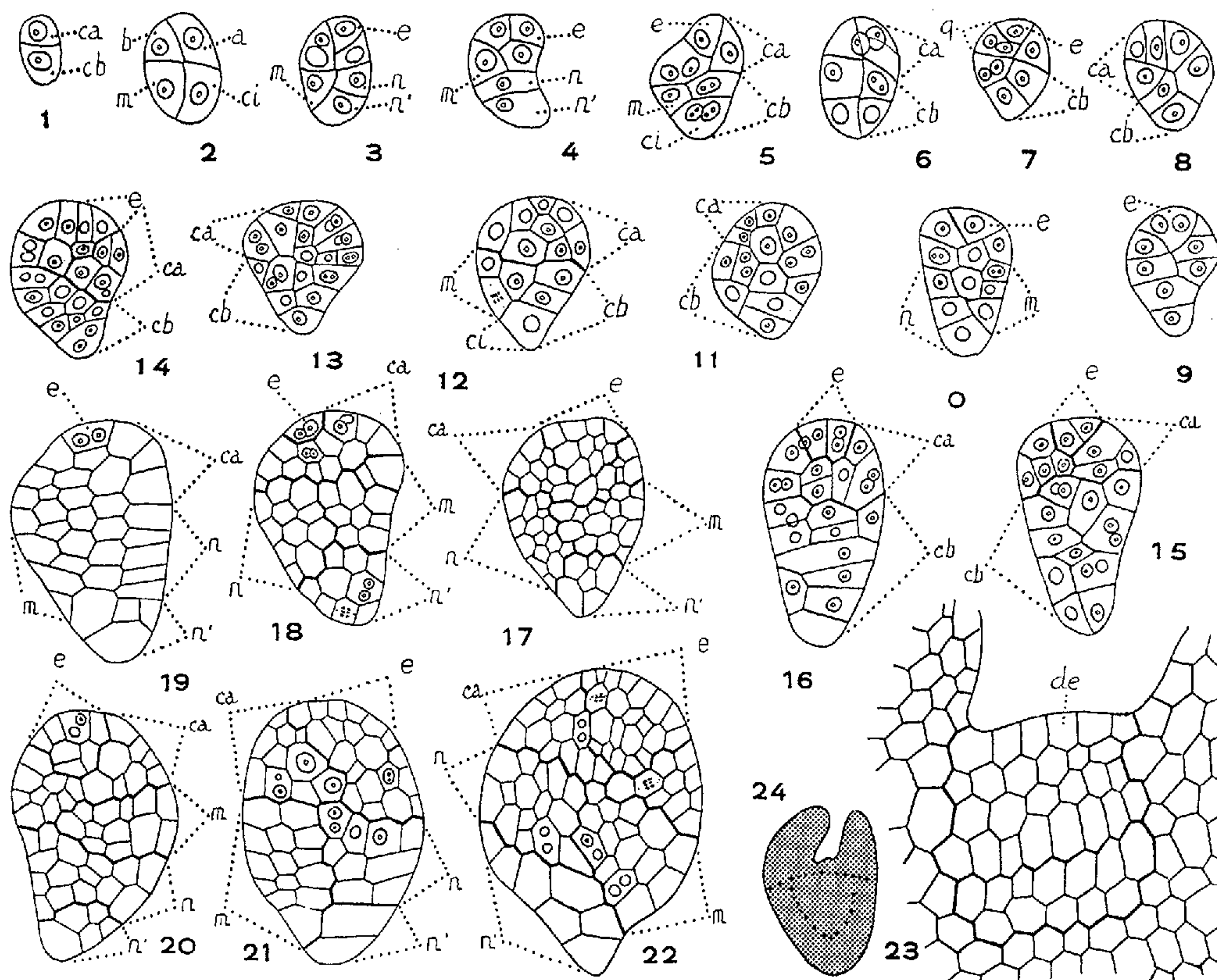


Fig. 1 à 24. — *Buxus sempervirens* L. — Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *a* et *b*, cellules-filles de *ca*; *e*, épiphyse; *q*, quadrants ou partie cotylée *sensu lato*; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en dérive; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb* ou groupe cellulaire qui en est issu; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci* ou groupes cellulaires qui en proviennent; *de*, dermatogène. La figure 23 correspond au détail du schéma 24. G × 265. (G × 375 pour la figure 23 et G × 3 pour la figure 24.)

au contact de *cb*, tandis que l'autre *e*, vient occuper le sommet du proembryon (*fig.* 3). La cellule *b*, autre fille de *ca*, prend, au contraire, une cloison à peu près longitudinale, de sorte que les quatre cellules quadrants, issues des divisions de *ca*, se trouvent groupées en un tétraèdre (*fig.* 3, 5 et 7) dont, *e*, au sommet, représente l'épiphyse.

La cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire, se divise par une cloison oblique, isolant les cellules dissemblables *m* et *ci* (*fig.* 2). Dans la figure 4, les éléments *m* et *ci* sont disposés l'un au-dessus de l'autre, ce qui

pourrait laisser supposer que la tétrade primitive est une tétrade en B_2. Il est possible qu'il ne s'agisse que d'une apparence puisque dans tous les autres cas, par exemple dans la figure 3, la première cloison au niveau de *cb* présente toujours une disposition plus ou moins inclinée sur la verticale. Nous n'avons pas observé d'embryon hexadécacellulaire. Un léger retard semble se produire au niveau de l'étage *ca* ou *cb*.

Les figures 9, 12, 13 et 14 montrent les premières divisions de la cellule épiphysaire. Les initiales de l'écorce proviennent de son fonctionnement. Les deux cellules-filles de *b* et la cellule-sœur de l'épiphyse, représentant les autres quadrants, engendrent la partie cotylée *sensu stricto*, c'est-à-dire les cotylédons et les initiales de la stèle au sommet caulinaire.

Étant donné les directions obliques des parois qui se succèdent dans les blastomères issus de *m* et de *ci*, cellules-filles de la cellule basale *cb*, il est difficile de suivre exactement les destinées de ces blastomères. On pourrait cependant déduire, d'après les figures 15, 16, 17, 18, 19 et 20, que les secteurs *m* et *n* participent à la construction de l'hypocotyle et donneraient encore naissance aux initiales du cylindre central et de l'écorce au sommet radiculaire. Une partie ou la totalité de la coiffe ainsi que le suspenseur très court et réduit à quelques cellules, proviennent des cloisonnements qui se situent en n'.

L'embryon se rattache à l'archétype du *Geum urbanum* L., il se range dans la première période du système embryogénique ([5]) et dans le mégarchétype II défini par la formule : $cb = phy + icc + iec + co + s$, *ca* engendrant $pco + pvt$.

Ce type de développement se rencontre également chez le *Rhamnus Frangula* L. ([6]) et le *Ceanothus azureus* Desf. ([7]), mais, dans ces deux cas, il y a existence simultanée de la tétrade en B_1 et B_2 ; chez le *Buxus sempervirens* L. on a seulement une tétrade de la forme B_1.

Cette conclusion vient à l'encontre des observations de J. Wiger. Les Buxacées se rattachent à un type embryonomique totalement différent de celui du *Capsella*; nous ajouterons même à un type plus primitif étant donné sa tétrade en B_1 et ses différenciations moins distinctes et plus tardives.

La mise au point de l'embryogénie du *Buxus sempervirens* présente un double intérêt. D'abord, elle permet de démontrer qu'il n'existe aucune parenté d'origine entre les Buxacées et les Euphorbiacées, le développement de l'embryon chez les Euphorbiacées se rapportant au type fondamental du *Myosorus minimus* L. Ensuite, elle confirme le point de vue de R. Wettstein ([8]) qui admet l'existence de relations plus ou moins étroites des Buxacées avec les Célastrales.

(1) K. Schnarf, *Vergleichende Embryologie der Angiospermen*, Berlin, 1931, p. 64.

([2]) J. Wiger, *Embryological studies on the families Buxaceæ, Meliaceæ, Simarubaceæ, and Burseraceæ*, Lund, 1935.

([3]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fascicule, Hermann, Paris, 1948, p. 34.

([4]) D. A. Johansen, *Plant Embryology*, Mass. U. S. A., 1950.

([5]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 2e fascicule, Hermann, Paris, 1939, p. 66.

([6]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1673.

([7]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 39.

([8]) R. Wettstein, *Tratado de Botanica sistematica* (traduccion de la cuarta edicion alemana, p. 636, Madrid, 1944).

([9]) M. le Professeur Emberger nous a fait parvenir les échantillons de *Buxus sempervirens* L. de Montpellier.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Circulations ascendantes ligneuse et libérienne du* ^{32}P. Note de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

La circulation ascendante de ^{32}P se fait par la voie ligneuse chaque fois qu'il existe un courant d'eau ascendant provoqué par la transpiration. On peut imposer la montée préférentielle par le liber, soit par suppression de la transpiration, soit, malgré la transpiration, en cas d'apport supplémentaire d'eau au sommet de la plante.

Les voies de la circulation descendante ont été établies pour le phosphore et l'on a démontré un transport facile par le liber ([1]).

Nous avons montré ([2]) que le choix de la voie de circulation dépend du régime transpiratoire de la plante et de l'état hydrique de la feuille recevant le phosphore.

La présente Note est consacrée à la circulation ascendante : le choix entre les deux voies est étudié à la faveur d'expériences de courte durée (1 h).

Il s'agit de montrer le rôle de la transpiration en tant qu'elle régit non pas seulement les quantités de sels déplacés dans la partie supérieure de la plante, mais encore la voie empruntée par le ^{32}P, ce dernier étant apporté, en solution, à la base de la plante.

Matériel. — Des boutures de *Pelargonium* longues de 25 cm sont utilisées aux états suivants :

a. rameaux venant d'être sectionnés;

b. boutures après séjour d'une semaine, sur sable humide;

c. boutures âgées de deux mois, bien enracinées.

La mesure des activités radioactives a été faite après 1 h au compteur Geiger-Müller, à trois niveaux situés au-dessus du point d'apport, respectivement à 5 cm (S_1), à 12 cm (S_2), à 20 cm (S_3).

A partir des données obtenues nous avons établi le rapport des activités

de l'écorce et du bois E/B. Chaque valeur de E/B représente la moyenne de 20 mesures.

Résultats. — A. Dans le cas d'une transpiration active, résultant de conditions favorables : lumière du jour, température de 23° C, humidité relative de 50 %, nous avons obtenu les résultats qui figurent dans les colonnes I *a*, II *b*, III *c* du tableau ci-dessous (les lettres indiquent le stade d'utilisation des boutures).

	I*a*.	II*b*.	III*c*.	IV*c*.	V*c*.
S_3	0,41	1,42	0,59	1,88	2,11
S_2	0,43	1,49	0,49	2,30	2,65
S_1	0,81	2,07	0,93	3,59	3,43

On peut en déduire :

1° Pour les boutures I *a* et III*c* la circulation ascendante par le bois est parfaitement établie. Les rameaux enracinés se comportent comme ceux dont la partie basale a été récemment sectionnée;

Donc les sels absorbés par les racines sont entraînés jusqu'au bois et déplacés verticalement sous l'effet du courant transpiratoire;

2° Dans le cas de II *b* où le système radiculaire n'est pas encore développé, mais où la lumière des vaisseaux est obturée par cicatrisation, nous voyons s'établir un type de transport où la circulation libérienne domine la circulation ligneuse;

3° Le fait que le rapport E/B en S_1 soit toujours plus élevé qu'en S_3 illustre le transfert latéral rapide des sels vers l'écorce.

Il paraissait indispensable de discuter statistiquement ces différentes valeurs. Le calcul de l'écart-type de la différence des moyennes de 20 échantillons a montré au seuil de $P = 0,05$ que les valeurs obtenues en I *a* et III *c* ne diffèrent pas significativement entre elles. Par contre, la comparaison de ces résultats avec ceux de II *b* donne des différences significatives à chaque niveau.

Enfin chaque valeur de S_3 est significative par rapport à S_1.

B. Dans le cas où la transpiration est réduite autant que possible par des conditions hostiles (matériel placé sous une cloche noire, en atmosphère saturée à la température constante de 23° C), nous avons obtenu avec des boutures enracinées les valeurs réunies dans la colonne IV *c*.

Le rôle primordial joué par la transpiration dans le choix de la voie de transport, a été mis en évidence dans un deuxième type d'expériences de la manière suivante : des rameaux enracinés, placés dans des conditions normales de transpiration, sont décapités et un apport supplémentaire d'eau leur est fourni par l'intermédiaire d'un manchon de caoutchouc appliqué sur la section supérieure. Dans la colonne V*c* figurent les valeurs de E/B obtenues dans ces conditions.

La comparaison des chiffres des colonnes IV *c* et V *c* démontre leur identité et les différences obtenues avec les valeurs de I *a* et III *c* sont significatives à chaque niveau correspondant.

Il est donc établi que le phosphore suit la voie libérienne quand on exclut la voie ligneuse, soit par suppression de la transpiration, soit par apport d'une source d'eau au sommet. Connaissant l'affinité du phosphore pour le liber, et plus particulièrement pour la zone génératrice ([3]), on peut objecter qu'un apport E/B élevé pourrait traduire plutôt une accumulation du P dans l'écorce qu'une circulation libérienne. Nous avons donc cherché à connaître le coefficient d'absorption de P pour les deux tissus, bois et écorce, en immergeant de petits fragments de tige dans la solution. Le coefficient moyen obtenu à partir d'une cinquantaine de mesures est de 1,35 (écart-type = $\pm$ 0,44). Quoique ce coefficient témoigne d'une légère accumulation dans l'écorce, il est cependant nettement inférieur à ceux fournis en IV*c* et V*c*, lesquels expriment donc bien une circulation par le liber.

De nos expériences nous pouvons conclure qu'il est possible de distinguer, en circulation ascendante, deux voies possibles de déplacement des sels :

— la *circulation ligneuse* s'établit dans les boutures enracinées ou non, quand le courant transpiratoire ascendant est important et trouve une voie ligneuse disponible;

— la *circulation libérienne* se manifeste, d'une part dans les jeunes boutures où le système radiculaire n'est pas encore développé, d'autre part, lorsque la transpiration est très réduite ou lorsque de l'eau supplémentaire est fournie à la partie supérieure de la plante.

([1]) O. BIDDULPH et coll., *Plant Physiol.*, 33, 1958, p. 293.
([2]) M. PENOT, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 545.
([3]) R. HELLER, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 105.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude par chromatographie et par électrophorèse des alcaloïdes de diverses Crassulacées indigènes; caractérisation de la nicotine chez le* Sempervivum arachnoideum *L.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Pierre Frigot**, présentée par M. René Souèges.

Diverses espèces appartenant aux genres *Sedum*, *Umbilicus* et *Sempervivum* ont été examinées. Chez les *Sedum*, seul *Sedum acre* L. contient des alcaloïdes en quantité appréciable. Pour la première fois des substances alcaloïdiques ont été mises en évidence dans les *Sempervivum*; chez le *S. arachnoideum* L., la nicotine a pu être caractérisée par chromatographie et par électrophorèse sur papier.

Au cours d'une étude chimique de diverses Crassulacées indigènes, nous avons recherché les alcaloïdes dans certaines espèces des genres *Sedum*. *Umbilicus* et *Sempervivum*.

Cette recherche a été pratiquée par la méthode de Stass-Otto : 100 g de plante fraîche, alcalinisés par l'ammoniaque, sont épuisés par un mélange d'éther-chloroforme (3-1, en volume). Le soluté obtenu est alors traité par l'acide sulfurique dilué, et la solution acide essayée avec les réactifs de Mayer et de Bertrand.

Dans ces conditions, parmi les espèces examinées du genre *Sedum*, soit les *S. acre* L., *S. album* L., *S. altissimum* Poir., *S. Anacampseros* L., *S. anopetalum* DC., *S. dasyphyllum* L., *S. reflexum* L., *S. Rhodiola* DC., *S. Telephium* L., seul le *Sedum acre* a donné une réaction positive. Cette espèce est connue depuis longtemps pour renfermer des alcaloïdes; leur étude, faite surtout ces dernières années, a permis de caractériser plusieurs bases de structure plus ou moins établie : la nicotine, la sédamine $C_{14}H_{21}ON$, ou 1-phényl-2-(N méthylpipéridyl) éthanol, et la sédridine $C_8H_{17}ON$, ou 1-(2 pipéridyl)-2-propanol, d'une part, dont l'étude a été reprise récemment par Bergane et Nordal [1] et, d'autre part, l'isopelletiérine et la sédinine $C_{17}H_{25}NO_2$, qui serait le 8-méthyl-10-phényllobélidiol, étudiées tout dernièrement par Franck [2] qui a, en outre, isolé une nouvelle base à fonction cétone, la sédinone, $C_{17}H_{25}NO_2(CH_2)$.

Ces substances sont à rapprocher chimiquement de la méthylisopelletiérine et de son produit de réduction caractérisés par Marion [3] dans le *Sedum sarmentosum* Bunge, espèce chinoise naturalisée au Canada.

Si notre recherche a été également négative pour l'*Umbilicus pendulinus* DC., nous avons par contre, et pour la première fois à notre connaissance, décelé la présence d'alcaloïdes dans les deux espèces étudiées de *Sempervivum*, *S. arachnideum* L. et *S. tectorum* L.

L'extraction de ces bases a été tentée par différentes méthodes : macération dans l'éther-chloroforme ammoniacal, épuisement dans un appareil de Soxhlet, lixiviation par le benzène et le chloroforme alcalins, ou par l'alcool acétique. Les teneurs obtenues sont toujours très faibles, de 0,03 à 0,20 % de bases brutes rapportées à la drogue sèche, les meilleurs résultats étant donnés par épuisement à froid par l'éther-chloroforme (3-1 en volume) en milieu ammoniacal, distillation à sec des liqueurs organiques, reprise immédiate du résidu par l'alcool acétique à 2 %, filtration, évaporation de l'alcool, dilution du résidu acétique par environ dix volumes d'eau, alcalinisation par l'ammoniaque et extraction par l'éther qui est séché sur sulfate de sodium anhydre puis évaporé.

Les bases brutes obtenues ont été étudiées, en solution à 2 % dans l'alcool acétique à 1 %, par électrophorèse et chromatographie sur papier, par comparaison avec la nicotine et d'autres bases témoins du *Sedum acre*,

sédamine et sédridine, que nous devons à MM. Beyerman, Marion et Schöpf.

Pour l'électrophorèse sur papier, nous avons utilisé l'appareil de Machebœuf et Rebeyrotte avec du papier d'Arches 301 et une solution d'acide formique à 10 % (pH 1,5) (durée 1 h, 10 V/cm, 0,5 A/cm, température 20°, prise d'essai 20 μl). Des essais ont été faits également avec des solutions d'acide formique à 1 % (pH 3) et d'ammoniaque à 10 % (pH 12) les autres conditions restant semblables.

En chromatographie ascendante de partage sur papier, c'est le butanol aqueux qui nous a donné les meilleurs résultats, sur papier d'Arches 301, préalablement imprégné, soit d'une solution de phosphate monopotassique M/15, soit d'une solution d'acide oxalique N/40, et séché.

La révélation des taches a été faite dans les deux cas, soit par le réactif de Dragendorff dilué, par trempage ou pulvérisation [5], soit par la réaction de König, selon la technique décrite par Leiserson et Walker [3] : pulvérisation sur la feuille d'une solution alcoolique à 1 % d'acide paraaminobenzoïque et, après séchage à l'air, exposition aux vapeurs de bromure de cyanogène. Dans ces conditions, la nicotine témoin donne une tache jaune apparaissant en 10 à 20 mn, la sédamine et la sédridine ne donnant aucune réaction.

La mise en œuvre de ces méthodes sur les solutions d'alcaloïdes bruts d'une part, et sur des solutions de témoins, d'autre part (solutions à 0,2 % dans l'alcool de nicotine, sédamine et sédridine bases), permet une bonne séparation des différents constituants. Elle montre dans les extraits des deux *Sempervivum* (*S. arachnoideum* et *S. tectorum*), l'existence d'une tache principale non identifiée, de mobilité voisine de celle de la sédamine par électrophorèse en milieu formique, mais bien moindre en milieu ammoniacal, accompagnée de taches beaucoup plus faibles, migrant peu dans tous les milieux. D'autre part, les extraits de *S. arachnoideum* donnent une tache supplémentaire, assez faible mais constante, de mobilité analogue à celle de la nicotine par électrophorèse, tant en milieu formique qu'en milieu ammoniacal, et donnant la réaction de König. En chromatographie, cette base est retrouvée, avec le même R_f que la nicotine ajoutée comme témoin à l'extrait.

Ainsi il existe de petites quantités de nicotine chez certaines espèces de *Sempervivum*. Cette base avait déjà été signalée par Marion chez un échantillon de *Sedum acre* L. mais n'a pas été retrouvée par divers auteurs (Nordal, Franck, etc.). On doit donc ajouter les Crassulacées à la liste des familles très différentes (Équisétacées, Lycopodiacées, Linacées, Asclépiadacées, Solanacées et Composées) où a été signalée la présence de nicotine.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) K. BERGANE et A. NORDAL, *Norsk Farm. Selsk.*, 20, 1958, p. 70.
(2) B. FRANCK, *Chem. Berichte*, 91, 1958, p. 2803.
(3) L. LEISERSON et T. B. WALKER, *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 1129.
(4) L. MARION et M. CHAPUT, *Can. J. Research*, 27 B, 1949, p. 215.
(5) R. PARIS et G. FAUGERAS, *Annal. pharm. fr.*, 16, 1958, p. 403.

(*Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Du mécanisme de l'action du lactose. Effets de l'ingestion de lactose sur la calcémie et la phosphatasémie du jeune Rat préalablement soumis à un régime déficient en calcium.* Note de Mlle **YVONNE DUPUIS**, présentée par M. Robert Courrier.

Il est vérifié qu'un régime déséquilibré par défaut de calcium abaisse la calcémie et accroît la phosphatasémie. Lorsque du calcium est introduit dans le régime, le retour, à un niveau normal, des signes biochimiques étudiés, est accéléré par la présence de lactose dans le régime du jeune Rat.

Les premiers, en 1923, Dragstedt et Peacock signalent un effet possible du lactose sur le maintien de la calcémie : en ingestion, le lactose prévient l'apparition de la tétanie chez le Chien parathyroïdectomisé (1). Depuis, de nombreux travaux ont montré que, dans diverses conditions expérimentales, l'action de ce glucide sur l'utilisation du calcium, sur la morphologie et la composition de l'os, est comparable à celle de la vitamine D (2, 3, 4, 5, 6). Ces diverses observations nous conduisent à rechercher si le lactose, comme le fait la vitamine D, influence les valeurs de la calcémie et de la phosphatasémie.

Mode opératoire. — Pendant une première période de 18 jours, 100 rats albinos, d'un poids compris entre 50 et 60 g, reçoivent un régime « témoin » déficient en calcium (50 mg pour 100 g), régime dont le rapport Ca/P est de 0,15. Dix rats sont sacrifiés à la fin de cette période; ils constituent le lot témoin.

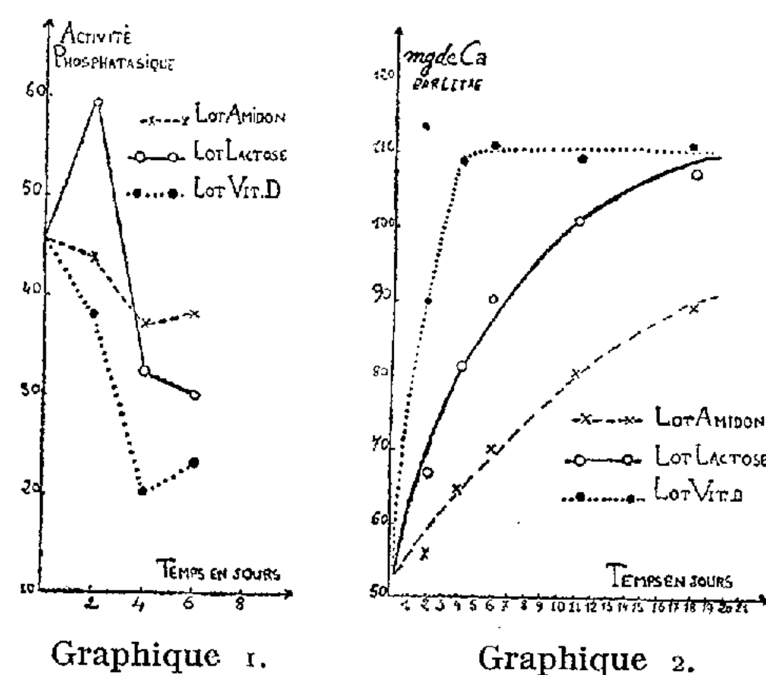
	Composition des régimes (en grammes pour 100 g).			
	Témoin.	Amidon.	Lactose.	Vitamine D.
Amidon	72	70,5	58,5	70,5
Lactose	0	0	12	0
Caséine	15	15	15	15
Huile d'arachide	8	8	8	8
Levure sèche	3	3	3	3
Mélange salin (*)	1,5	1,5	1,5	1,5
CO_3Ca	0	1,5	1,5	1,5
O_2Ti	0,5	0,5	0,5	0,5
Vitamine D_2	0	0	0	100 U. I.

(*) Le mélange salin dérive de celui de Hubbel et coll. (7) par suppression de CO_3Ca.

Dans une seconde période, les rats reçoivent, par leur régime, une quantité normale de calcium; ils sont répartis en trois lots égaux de 30 animaux, lots désignés sous les noms « amidon », « lactose » ou « vitamine D », d'après certains caractères des régimes alimentaires. Un tableau donne la composition des divers régimes.

Dans chacun des lots, les animaux sont sacrifiés par groupes de 6, alors qu'ils reçoivent leurs régimes respectifs depuis 2, 4, 6, 11 ou 18 jours.

Le calcium sérique est dosé par la méthode colorimétrique de Yanagisawa employée selon Kingsley et Robnett [8]; la méthode de Bessey [9] légèrement modifiée est utilisée pour déterminer l'activité phosphatasique du sérum. Dans cette méthode, le substrat employé est le *p*-nitrophényl-phosphate de sodium.



Graphique 1. Graphique 2.

Graphique I. — Variations de l'activité phosphatasique. Les valeurs de cette activité expriment, en milligrammes, les quantités de P libéré en 1 h par 100 ml de sérum.

Graphique II. — Évolution de la calcémie.

Résultats. — Le graphique I représente, pour chaque lot, les fluctuations de la phosphatasémie. Dans les premiers jours qui suivent l'administration des régimes calciques, on assiste à une chute importante de l'activité phosphatasique du sérum. Au 6e jour, cette chute atteint environ 20 % de la valeur initiale chez les animaux qui reçoivent le régime « amidon ». Les effets du lactose sont beaucoup plus prononcés puisque l'incorporation de ce glucide dans le régime cause une diminution d'environ 45 % de la phosphatasémie. L'ingestion de vitamine D produit une action davantage marquée. Néanmoins, au 6e jour d'expérience, il existe dans tous les lots quelques animaux dont le sérum présente une activité phosphatasique encore très élevée. Et même, au-delà de cette période de 6 jours, les résultats de la phosphatasémie deviennent, pour les rats d'un même lot, si divergents, qu'aucune valeur moyenne n'a pu figurer sur le graphique.

Les variations de la calcémie au cours de l'expérience figurent dans le graphique II qui traduit une grande régularité dans les faits observés. Après 18 jours de jeûne calcique, la teneur du sérum en calcium est, en moyenne, de 52 mg, soit une diminution de la moitié de la valeur normale. Il est, à nouveau, constaté que la vitamine D rétablit très rapidement le niveau normal de la calcémie. Par contre, en l'absence de cette vitamine, les animaux du lot « amidon », malgré l'existence d'une quantité normale de calcium dans leur régime, n'élèvent que très lentement et incomplètement la teneur en calcium de leur sang. Sans présenter, dans les conditions expérimentales actuelles, le degré d'efficacité de la vitamine, le lactose ingéré par les animaux permet une remontée rapide et pratiquement totale de la calcémie. En fin d'expérience, les rats qui ont reçu du lactose ont une teneur en calcium de 107 mg par litre de sérum, soit sensiblement la même teneur que ceux qui ont reçu de la vitamine D (110 mg), tandis que les animaux dont le régime ne comporte ni lactose, ni vitamine (lot amidon) n'atteignent encore qu'une valeur de 89 mg.

Conclusions. — Administré au jeune Rat préalablement soumis à des conditions rachitigènes par déficience calcique, le lactose agit en faisant disparaître certaines perturbations d'ordre biochimique, caractéristiques de cette déficience : il provoque un retour rapide de la calcémie à son niveau normal, et il tend à diminuer l'activité phosphatasique du sérum sanguin. Ces phénomènes se manifestent parmi d'autres effets dus à la présence de lactose dans le régime. Nous voyons dans ce fait l'existence d'un nouveau maillon, ou plutôt d'une sorte de relais se plaçant entre l'accroissement de l'absorption intestinale du calcium, maintes fois constaté, et l'accroissement de l'activité ostéogène elle-même.

(1) L. R. DRAGSTEDT et S. C. PEACOCK, *Amer. J. Physiol.*, 64, 1923, p. 424.
(2) O. BERGEIM, *J. Biol. Chem.*, 70, 1926, p. 35.
(3) O. KLINE, J. KEENAN, C. ELVEHJEM et E. HART, *J. Biol. Chem.*, 98, 1932, p. 121.
(4) Y. DUPUIS, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.
(5) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2451.
(6) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1419.
(7) R. HUBBEL, L. MENDEL et A. WAKEMAN, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(8) G. R. KINGSLEY et O. ROBNETT, *Amer. J. Clin. Pathol.*, 27, 1957, p. 223.
(9) O. A. BESSEY, O. H. LOWRY et M. J. BROCK, *J. Biol. Chem.*, 164, 1946, p. 321.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Transplantation d'un segment de duodénum homologue chez le Rat adulte avec obtention d'un tractus digestif normal.* Note de M. **Le Van Hung**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Nous montrons qu'on peut effectuer, chez les Rats adultes, la transplantation d'un segment de duodénum prélevé sur un autre rat adulte, ceci sans réactions d'immunité s'opposant à l'adoption. Il n'y a pas intégration du greffon au sens strict du mot, mais la fonction intestinale est assurée normalement, même durant la période où se fait la résorption partielle par l'animal receveur.

Les implantations des tissus d'adulte à adulte se sont révélées jusqu'ici difficiles à cause des phénomènes d'immunité dus à la spécificité cellulaire. Seules les greffes des tissus morts réussissent (greffe de la cornée, du tissu osseux). Remarquons que ces succès sont dus en partie à ce que ces tissus sont de nature conjonctive; dès qu'on aborde les expériences sur les organes ou tissus parenchymateux, on ne réussit qu'avec un petit volume de tissu (1 mm^3); dans les autres cas, l'échec est total chez l'animal adulte ([1]), ([2]).

Dans ce travail, nous rapportons des résultats montrant que chez le Rat adulte il est possible de remplacer un segment de duodénum (1 cm environ) par un autre segment analogue prélevé sur un autre rat adulte, transplantation permettant d'assurer la continuité du tractus intestinal.

Technique. — Des rats mâles ou femelles (Wistar souche Commentry), de poids compris entre 180 et 250 g et de portée quelconque, sont mis à jeun 12 h avant l'opération. Le premier animal est sacrifié, une portion de son duodénal de 1 cm est prélevé et conservé dans du sérum physiologique glacé. Un deuxième animal est anesthésié à l'éther, 1 cm de son duodénum est également prélevé et on le remplace par le fragment duodénum provenant du premier rat en réalisant une double anastomose terminoterminale ([3]). Ces opérations peuvent donc être faites en série en sacrifiant seulement un animal.

Chaque rat opéré est conservé à une température constante de 23° et nourri au sérum physiologique par voie parentérale pendant 2 ou 3 jours. Dès le 4e jour, l'animal boit de l'eau ainsi qu'un peu de lait. A partir du 5e jour, le rat peut ingérer le régime normal.

Résultats. — Jusqu'ici notre expérience a porté sur 30 rats. Voici les résultats :

Tableau des morts et survies.

Groupes.	Jours après l'opération.	Causes de la mort.	Nombre de rats.	Pourcentage.
I...........	Morts au 2e jour	Occlusion	3	10
II..........	Morts du 2e au 8e jour	Infection	8	27
III..........	Morts vers 15e jour	Sténose	6	20
IV..........	Survies au-delà d'un mois	–	13	43

Parmi les rats ayant survécu, le plus anciennement opéré vit normalement depuis quatre mois et demi.

Discussions des résultats. — La mort des rats des groupes I et II relève de fautes techniques qu'il sera facile de pallier.

L'autopsie des animaux décédés du premier groupe montre, en effet, que l'occlusion peut avoir trois causes : dans un cas nous avons constaté la présence d'un coagulum sanguin provenant d'une hémostase défectueuse; dans un deuxième cas, les lèvres de la bouche duodénale du receveur se touchent et ferment la lumière intestinale par un début de cicatrisation; dans le troisième cas, une faute de suture prenant les deux lèvres de la bouche duodénale du receveur était la cause de l'occlusion.

Dans le troisième groupe, la sténose vers le 15e jour est due au rétrécissement de la lumière intestinale à l'endroit du transplant qui est réduit à l'état d'un manchon fibreux de 1 mm. Il est très probable que cette fibrose est due à la modalité de suture qui, dans ces cas, au lieu d'avoir seulement concerné la séreuse ou la séromusculeuse seule, a inclu les trois plans de la paroi intestinale. Chez les animaux où la suture concerne seule la séreuse ou la séromusculeuse, la sténose est évitée comme le montre le contrôle à l'autopsie. Nous en déduisons que les décès du troisième groupe comme ceux du premier groupe provenaient d'une faute technique que nous avons pu éviter dès que nous avons eu acquis l'habileté nécessaire. Notre pourcentage de réussite a augmenté de série en série (3 survies sur 4 opérés pour la dernière).

La mort par infection peut tenir à plusieurs causes et prête, de ce fait, donc à discussions; elle concerne 27 % de nos animaux, soit huit rats. Les agents infectieux peuvent avoir une origine diverse : soit le fragment transplanté, soit les ingesta suintant par une suture peu étanche; enfin, le transplant mal toléré qui s'infecte de ce fait. Il est difficile de faire la part de ce qui revient à l'une ou l'autre des deux premières causes. Remarquons seulement que l'intolérance du transplant par spécificité cellulaire ne jouerait, en tous cas, que dans un faible pourcentage des interventions. Jusqu'ici, ce facteur a été invoqué comme cause de l'échec total dans tous les cas de « greffes » viscérales; il est donc intéressant, pensons-nous, d'apporter pour la première fois un exemple de tolérance vis-à-vis d'un transplant duodénal homologue chez le Rat adulte. Nous verrons, dans une prochaine publication, que des hétérotransplantations de duodénum de diverses espèces (Cobaye, Pigeon, Grenouille, Poisson) au Rat ont été également pratiquées par nous avec succès.

La vérification anatomique du duodénum chez les Rats ayant survécu au-delà de 15 jours à l'intervention montre que le transplant assure une continuité normale du tractus duodénal; ce transplant a subi des modifications d'autant plus profondes que l'opération est plus ancienne, ceci

indiquant qu'il y a eu, en fait, adoption suivie de résorption lente. Nos études histologiques en fonction du temps nous permettront d'éclaircir le mécanisme de l'évolution. Elles feront l'objet d'une prochaine publication.

(1) R. M. MAY, *La Greffe*, 1952, Gallimard, Paris.

(2) *Colloques Internationaux du C. N. R. S.*, 78, *La Biologie des Homogreffes*, 8-10 juillet 1957, C. N. R. S., Paris.

(3) M. RATHERY et LE VAN HUNG, *J. Physiol.*, 42, 1950, p. 745-763.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Sorbonne.*)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Interaction non synaptique entre deux neurones adjacents du ganglion abdominal de l'Aplysie.* Note de M. **LADISLAV TAUC**, présentée par M. Maurice Fontaine.

En explorant avec des électrodes intracellulaires, dans le ganglion abdominal de l'Aplysie, divers couples neurone pilote-neurone subordonné (*voir* Tauc, 1959), nous nous sommes aperçu dans quelques cas que l'onde que nous prenions d'abord pour un potentiel post-synaptique (PPS) d'excitation engendré par l'arrivée du potentiel d'action du neurone pilote apparaissait sans aucun retard sur le potentiel d'action cellulaire de ce neurone. Il ne pouvait donc pas s'agir d'une action synaptique, mais d'un effet passif immédiat, tout au moins dans sa phase initiale. Bien entendu, nous nous sommes assuré que les électrodes intracellulaires se trouvaient réellement dans deux neurones différents, chacune des électrodes révélant des potentiels de repos normaux et l'amplitude des autres phénomènes qui restent propres à chaque cellule (potentiel d'action, PPS) étant, elle aussi, normale dans les deux cellules (*fig.* 2 C).

Les figures 1 A et 2 A illustrent le phénomène d'interaction. Les électrodes intracellulaires se trouvent dans deux somas neuroniques contigus *A* et *B*; la cellule *B* est largement hyperpolarisée pour annuler toute activité propre à la cellule. Le potentiel d'action qui apparaît dans la cellule *A*, soit spontanément (*fig.* 2 A), soit à la suite d'un stimulus électrique direct (*fig.* 1 A et B), donne lieu dans la cellule *B* à une onde ressemblant au potentiel post-synaptique d'excitation, mais débutant simultanément avec le potentiel d'action de la cellule *A*.

L'explication de ce phénomène, qui est rare, ne semble pas aisée. Nous pouvons cependant nous appuyer sur le fait que la variation du potentiel de membrane du neurone *A* par application d'un courant à l'aide de l'électrode intracellulaire change le potentiel de membrane de la cellule *B* et ceci dans le même sens de polarité (*fig.* 2 B). On peut donc raisonnablement supposer que, de même, le potentiel d'action du neurone *A* exerce

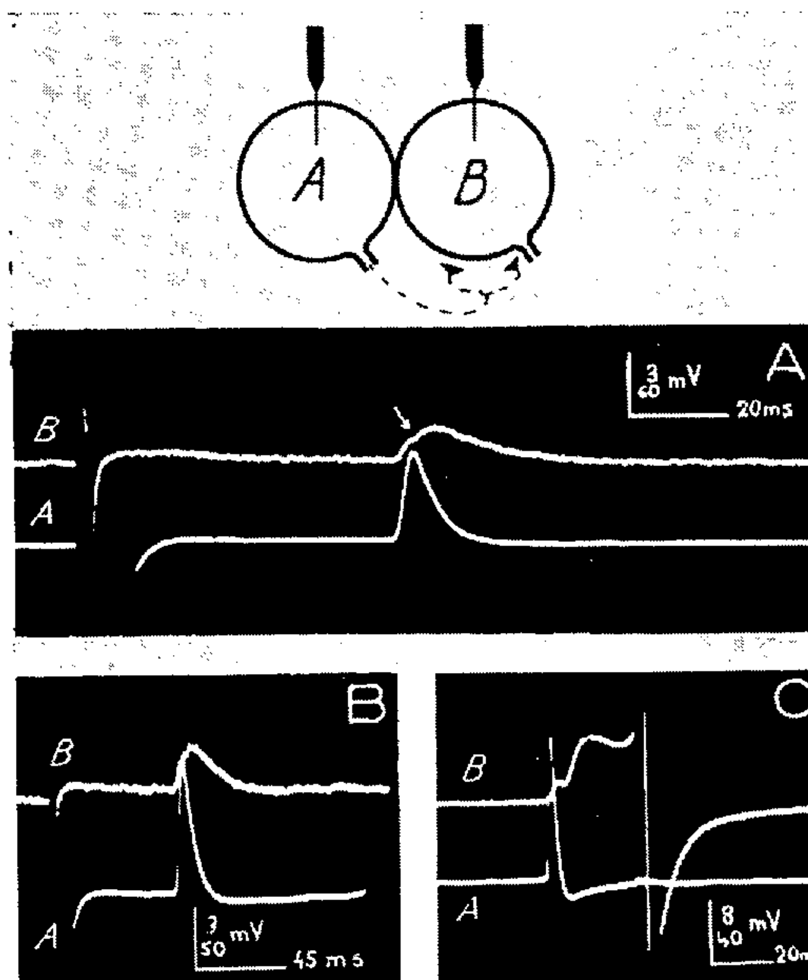


Fig. 1. — En A et en B, potentiels passifs observés dans la cellule *B* (réception intracellulaire) simultanément avec le potentiel d'action d'un neurone *A* adjacent stimulé par une électrode intracellulaire (*voir* schéma). En C, le potentiel d'action du soma neuronique *A* est non seulement accompagné dans la cellule *B* par le potentiel passif, mais, après un certain retard, par un potentiel post-synaptique d'excitation qui déclenche une réponse tout ou rien. Il faut admettre alors l'existence d'une liaison synaptique entre *A* et *B* (trait pointillé sur le schéma).

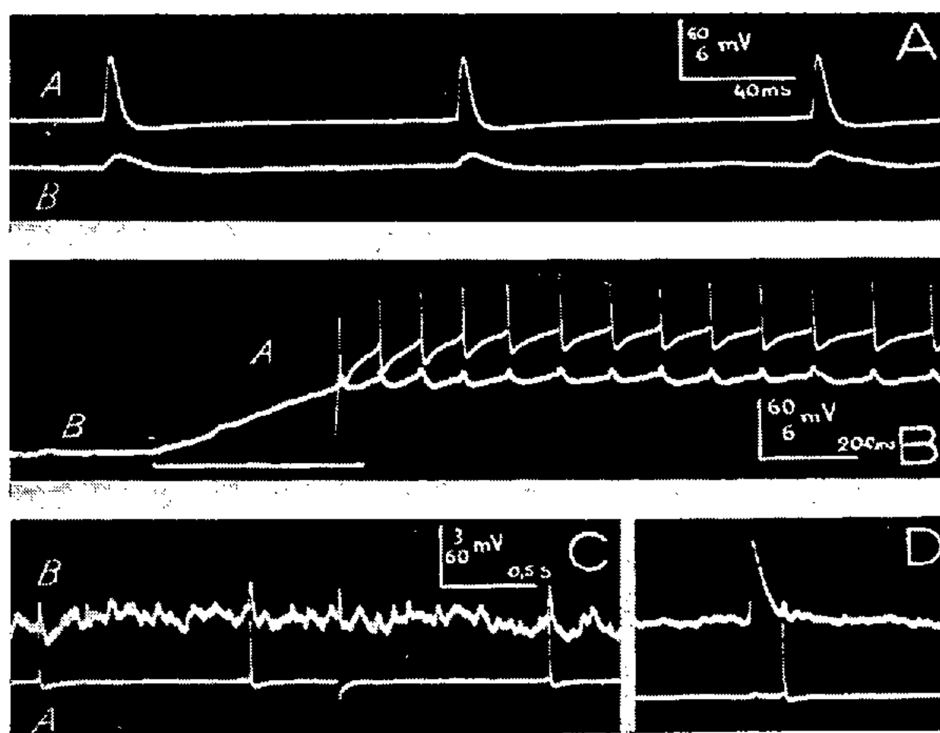


Fig. 2. — En A, potentiel passif enregistré dans la cellule *B* simultanément avec l'activité spontanée de pointe du neurone *A* (*voir* schéma, *fig.* 1). En B, la suppression progressive (trait horizontal) d'une hyperpolarisation imposée au soma neuronique *A* fait apparaître, dans ce soma, une activité de potentiel d'action. On voit que cette activité est accompagnée dans le soma neuronique adjacent *B* (d'abord artificiellement mis au repos par hyperpolarisation) par des potentiels passifs; mais en outre, la baisse de polarisation imposée à *A* retentit sur *B*, dont on peut suivre la dépolarisation progressive (celle de *A* entraîne une déviation trop grande pour que le tracé *A* ait pu être placé dès le début sur l'enregistrement). En C et D, tracés destinés à montrer que les électrodes intracellulaires enregistrent bien l'activité de deux cellules différentes. Comparer les répercussions passives sur *B* du potentiel d'action de *A* à la grandeur du potentiel synaptique provoqué en *B* par l'arrivée d'influx orthodromiques (tracé D).

un effet électrotonique dépolarisant passif sur la cellule *B*. Nous proposons d'appeler « potentiel passif » cet effet. Cependant, on peut voir qu'il continue à augmenter d'amplitude alors que le potentiel d'action du neurone *A* a atteint son sommet et commence à décliner. Il faut donc admettre qu'un autre phénomène se superpose à l'effet électrotonique. En fait on peut quelquefois observer sur le potentiel passif une légère discontinuité (*fig.* 1 A, flèche) qui, chronologiquement, correspond au sommet de la pointe de la cellule *A*.

On pourrait penser que la cellule *B* reçoit des afférences du neurone *A* (schéma, traits pointillés) et que le phénomène superposé à l'onde électrotonique ne serait qu'un potentiel post-synaptique. Il ne semble pas qu'il en soit ainsi. Nous avons, en effet, observé dans une préparation à la fois le potentiel passif et le potentiel post-synaptique d'excitation provoqué sûrement cette fois par l'influx efférent de la cellule contiguë (*fig.* 1 C). De plus, le potentiel passif ne montre ni la fatigabilité, ni la facilitation à la stimulation répétée (Fessard et Tauc, 1958) qui caractérisent le potentiel post-synaptique. Nous ne pouvons non plus considérer le potentiel passif comme une réponse locale de la cellule *B*, car la forte surpolarisation que nous lui imposons rend sa membrane complètement inexcitable.

La seule hypothèse actuellement plausible semble être celle qui considère la deuxième phase du potentiel passif comme un reflet électrotonique d'une excitation membranaire locale du neurone *A* dans la région de contact des deux neurones. Il n'est pas surprenant de ne pas observer ce potentiel local dans le neurone *A*, car sa mise en évidence est impossible du fait de la prédominance du potentiel d'action somatique.

(1) A. Fessard et L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 50, 1958, p. 277-281.
(2) L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 973-986.
(3) L. Tauc, *Arch. Ital. Biol.*, 96, 1958, p. 78-110.
(4) L. Tauc, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 853.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie du C. N. R. S. et Institut de Biologie marine d'Arcachon.*)

NUTRITION. — *L'anabolisme de gestation chez la Brebis.*

Note de M. **Pierre Rombauts** (1), présentée par M. Clément Bressou.

La gestation entraîne chez la Brebis une augmentation des rétentions d'azote et de minéraux. Avec une ration normale, les éléments retenus couvrent non seulement les besoins de l'utérus, mais permettent à la mère des gains corporels. L'importance quantitative de cet anabolisme ne dépend pas du nombre de fœtus, mais paraît dépendre d'un facteur individuel.

Nous avons montré précédemment, chez le Rat blanc, qu'au cours de la gestation, les bilans d'azote et d'éléments minéraux des femelles se soldent par un bénéfice maternel important (2).

Dans le dessein d'étudier l'anabolisme d'animaux ne portant qu'un ou deux fœtus, tels que les ruminants domestiques, nous avons entrepris deux expériences successives, l'une sur Brebis de race « Ile de France », l'autre sur Brebis « Texel ». Dans la première expérience les animaux ont été nourris *ad libitum* afin qu'il soit possible de déterminer la part des rétentions due à l'augmentation spontanée de l'appétit des individus gestants. Les brebis ont été abattues quelques jours avant la mise bas et les organes reproducteurs : utérus, fœtus, placenta, liquides fœtaux et mamelles, ont été prélevés et analysés, afin de déterminer quantitativement les éléments déposés dans ces tissus (lot I, gestantes; lot II, témoins non gestantes). Dans la deuxième expérience, les animaux ont reçu deux types de rations apportant toutes deux les mêmes quantités de matière sèche et de calories, mais fournissant l'une 72 g de matières azotées digestibles par jour, et l'autre 140 g [lot III, gestantes à bas niveau d'azote (BN); lot IV, témoins à bas niveau (TBN); lot V, gestantes à haut niveau d'azote (HN)]. Ces rations contenaient de 60 à 70 % de farine d'herbe déshydratée, des céréales et du manioc, ou du tourteau de lin. Les bilans d'azote de ces animaux ont été suivis ensuite au cours de la lactation. Pendant la gestation, nous avons mesuré de façon pratiquement continue les bilans de l'azote et ceux des éléments minéraux suivants : phosphore, calcium, sodium et potassium.

La première constatation porte sur l'appétit et le gain corporel des mères. La prise de poids au cours de la gestation, des brebis du lot I, s'est élevée en moyenne à 13 kg. L'ensemble de l'utérus ne représentant que 7 kg, il reste un gain maternel de 6 kg. Avec l'alimentation *ad libitum*, les témoins ont ingéré spontanément 1512 g de matière sèche par jour, alors que les gestantes en consommaient 1780 g. Ainsi, l'état de gestation provoque une stimulation de l'appétit mesurée par un accroissement de consommation de 18 %.

Pour tous les éléments étudiés, la gestation s'est accompagnée de fortes rétentions. Dans le tableau suivant nous avons groupé les résultats de la première expérience.

	Rétention des gestantes (g).	Rétention des témoins (g).	Gain propre de gestation (g).
Azote	508	305	203
Phosphore	209	158	51
Calcium	270	165	105
Sodium	95	18	77
Potassium	341	135	206

Les valeurs élevées correspondant au potassium ne représentent pas un bilan réel, car l'excrétion importante par le suint n'a pu être mesurée. Les animaux témoins permettent d'évaluer les rétentions dues à certaines productions particulières, notamment à celle de la laine. En outre, ils nous permettent d'apprécier les variations des bilans provoquées par le seul changement de niveau alimentaire. La deuxième expérience nous a montré, en effet, qu'avec le régime BN la rétention totale d'azote du lot II atteignait 430 g, alors qu'avec la ration riche HN elle s'élève à 645 g. La quantité de matériaux fournis par l'alimentation joue donc un grand rôle dans la valeur finale de l'anabolisme.

La comparaison des analyses corporelles et des rétentions obtenues par les bilans nous montre que l'anabolisme est toujours très supérieur aux besoins stricts de gestation. Ainsi la part des gains réalisés revenant à la mère seule est respectivement de 54 % des rétentions totales pour l'azote, 66 % pour le phosphore, 72 % pour le calcium, 84 % pour le sodium et 95 % pour le potassium. Mais l'essentiel est l'augmentation des coefficients de rétention en fin de gestation. L'excrétion urinaire des métabolites diminue, ce qui indique une véritable action d'épargne au niveau des tissus. Ainsi, pendant les cinq dernières semaines de gestation de notre première expérience, alors que chez les témoins l'excrétion urinaire d'azote représente 95 % de l'azote absorbé, c'est-à-dire une valeur très proche de l'équilibre, cette excrétion n'est que de 83 % chez les brebis en gestation. Même avec des quantités relativement faibles de matières azotées alimentaires, on constate des rétensions grâce à cette économie.

La grandeur de cet anabolisme est d'ailleurs très variable selon les individus et ne dépend pas du nombre de fœtus. Ainsi, une brebis portant deux fœtus n'a retenu que 282 g d'azote, alors que la rétention la plus élevée (569 g) est celle d'un animal n'ayant qu'un agneau. Les gains maternels obtenus chez la Brebis sont relativement plus élevés que ceux trouvés chez la Vache par Jakobsen [5], mais en revanche moins importants que les rétentions observées par Lenkeit [6] chez la Truie.

Les femelles adultes sont donc pendant la gravidité dans un état anabolique qui, au niveau des bilans, est comparable à celui de la croissance du jeune. Outre l'intérêt de ces rétentions en vue d'une utilisation éventuelle de ces « réserves » pour la lactation future, se pose le problème du déterminisme hormonal de ce « renouveau de croissance » [3], [4].

(1) Avec la collaboration technique de Mlles G. Lépine et M. Le Goff.

(2) P. Rombauts, G. Bourdel et R. Jacquot, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 173-193.

(3) G. Bourdel et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 552.

(4) G. Bourdel et R. Jacquot. *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1463.

(5) P. E. Jakobsen, *Proteinbehov op proteinsyntese ved fosterdannelse hos drovtyggere*, Ejvind Christensen, Kobenhavn, 1957.

(6) W. Lenkeit, J. O. Gutte, W. Warnecke et W. Kirchhoff, *Z. Tierern. u. Futtermittelkd.*, 10, 1955, p. 351-364.

(*Institut National de la Recherche Agronomique, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Action de la cortisone sur les synthèses nucléiques de foie de rat après hépatectomie partielle.* Note (*) de M. **Charles Frayssinet**, Mme **Édith Chany** et M. **Roger Derache**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le traitement par la cortisone à fortes doses ralentit l'hypertrophie compensatrice qui suit l'hépatectomie partielle chez le Rat. Cette inhibition porte aussi bien sur la synthèse de matériel cytoplasmique que sur celle de matériel nucléaire, sans qu'il soit actuellement possible d'affirmer lequel des deux phénomènes joue un rôle déterminant.

Il est bien établi, à l'heure actuelle, que la cortisone exerce un effet sur les acides nucléiques hépatiques [Bass. et coll. (1)]. L'un d'entre nous a montré que chez le jeune Rat, il faut distinguer deux phases dans l'action de l'hormone; en effet, on constate d'abord une accumulation d'acide ribonucléique (ARN), la concentration en acide désoxyribonucléique (ADN) restant sensiblement la même, tandis que, après 10 jours de traitement, on assiste au contraire à une synthèse active de l'ADN, la teneur en ARN restant identique [Derache (2)].

On sait, depuis 1952, que la cortisone donnée à dose convenable exerce une action inhibitrice sur l'hypertrophie compensatrice hépatique (régénération) chez la Souris [Roberts, Florey et Joklik (3)] et chez le Rat [Gellhorn et coll. (4)]. Une infiltration lipidique massive du foie empêche ces auteurs de constater une diminution de poids du foie régénéré, mais ils peuvent mettre en évidence une diminution de la synthèse de l'ADN.

Ayant l'intention d'étudier l'influence de certaines hormones sur la régénération hépatique, nous avons repris ces travaux afin de pouvoir les intégrer dans nos résultats d'ensemble.

Dans cette Note, nous présentons les moyennes des résultats de régénération en poids, des synthèses d'ADN, d'ARN et de protéines, exprimées par l'azote total; le détail des expériences devant être publié ultérieurement.

Partie expérimentale. — Nous avons utilisé des rats mâles de souche Wistar W. A. G., pesant 100 g répartis en trois lots : le lot T servant de témoin, les lots C et C + S recevant quotidiennement pendant 6 jours 5 mg de cortisone par voie intramusculaire. La cortisone injectée est une suspension de cortisone libre en poudre dans du « subtosan » à 25 %. On a, de cette façon, une résorption suffisamment lente pour qu'une injection quotidienne permette d'obtenir une imprégnation régulière des animaux.

Après ces 6 jours, les animaux sont hépatectomisés selon la technique de Higgins et Anderson, le lot C + S est, en outre, surrénalectomisé. La quantité de foie prélevée, pesée et analysée, sert de référence pour chaque animal; 48 h plus tard, tous les lots sont sacrifiés et le foie régénéré est prélevé.

Sur chaque échantillon de tissu hépatique, — celui prélevé lors de l'hépatectomie et celui prélevé lors du sacrifice —, nous effectuons les dosages suivants : poids sec, azote total, ARN, ADN, lipides totaux.

L'intensité de la synthèse de chacun des constituants étudiés est appréciée en comparant la quantité de ce constituant laissée en place au moment de l'hépatectomie à celle retrouvée dans le foie du même animal 48 h après.

La quantité du constituant laissé à l'animal au moment de l'hépatectomie n'est pas connue directement, mais on peut la calculer d'une façon satisfaisante : lorsqu'on opère suivant la technique classique, la quantité de tissu hépatique restante est égale à la moitié de celle prélevée (à 5 % près).

Résultats. — Les résultats mentionnés dans la dernière colonne du tableau correspondent aux moyennes des pourcentages de régénérations ou de synthèses calculées à partir des valeurs individuelles. L'erreur standard sur la moyenne accompagne chaque résultat.

1° *Régénération en poids du foie frais* (exprimée en grammes).

Lots.	Nombre de rats.	Foie laissé.	Foie retrouvé.	Moyenne des synthèses.
T.....	14	1,8 ± 0,02	3,5 ± 0,1	+ 95 % ± 7
C.....	14	2,4 ± 0,1	2,8 ± 0,1	+ 17 ± 4
C + S.	5	2,3 ± 0,1	2,7 ± 0,2	+ 17 ± 6

2° *Synthèse de l'ADN* (exprimée en milligrammes de phosphore).

Lots.	Nombre de rats.	ADN laissé.	ADN retrouvé.	Moyenne des synthèses.
T.....	14	0,472 ± 0,02	0,881 ± 0,07	+ 88 % ± 13,5
C.....	14	0,390 ± 0,02	0,484 ± 0,03	+ 17 ± 22
C + S.	3	0,381 ± 0,03	0,436 ± 0,02	+ 16 ± 13

3° *Synthèse de l'ARN* (exprimée en milligrammes de phosphore).

Lots.	Nombre de rats.	ARN laissé.	ARN retrouvé.	Moyenne des synthèses.
T.....	13	1,36 ± 0,1	3,09 ± 0,2	+143 % ± 23
C.....	14	1,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	+ 47 ± 15
C + S.	5	1,57 ± 0,1	2,6 ± 0,2	+ 56 ± 22

4° *Synthèse des protéines* (exprimée en milligrammes d'azote total).

Lots.	Nombre de rats.	N laissé.	N retrouvé.	Moyenne des synthèses.
T.....	12	59,4 ± 3,3	99,8 ± 3,8	+ 73 % ± 10,2
C.....	14	63 ± 2,6	80 ± 2,6	+ 30 ± 4,5
C + S.	5	59 ± 4,4	76,5 ± 7,5	+ 27,7 ± 8,3

Discussion et conclusion. — 1° La cortisone donnée à la dose de 5 mg pour 100 g/jour pendant 6 jours ralentit la régénération hépatique exprimée par le poids frais chez les jeunes rats ayant subi une hépatectomie partielle (17 % au lieu de 95 %). Il faut noter qu'avec nos conditions expérimentales et la race de rats utilisée, nous n'avons pas observé l'accumulation importante de lipides qui, chez d'autres auteurs, a masqué le phénomène de régénération en poids du foie. La surrénalectomie n'apporte pas de modifications significatives aux faits constatés.

2° La synthèse des protéines et des acides nucléiques est ralentie par rapport à celle observée chez les animaux témoins, mais dans des proportions variables pour chaque constituant. Alors que la synthèse d'ADN est cinq fois plus faible que chez les témoins, la quantité de protéines et d'ARN synthétisée n'est que trois fois plus faible.

3° Ceci ne nous permet pas d'affirmer comme l'ont fait nos devanciers que le freinage de la régénération hépatique est dû essentiellement à une inhibition de la synthèse des matériaux nucléaires. En effet, bien que les rapports ARN/ADN et N/ADN soient augmentés chez les animaux traités à la cortisone, la quantité de matériel cytoplasmique reste faible et n'est peut-être pas suffisante pour entraîner le déclenchement de la division cellulaire. C'est pourquoi on pourrait, pour expliquer l'intervention de la cortisone dans le mécanisme de la régénération hépatique, évoquer, de façon aussi satisfaisante, son action sur le cytoplasme ou son action sur le noyau.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) A. D. Bass et coll., *J. Pharm. Exp. therap.*, 112, 1956, p. 268; *Exp. Cell. Res.*, 14, 1958, p. 238.
(2) R. Derache, *Thèse Sciences*, 1956.
(3) K. B. Roberts, H. W. Florey et W. K. Joklik, *Quart. J. Exp. physiol.*, 37, 1952, p. 239-257.
(4) S. L. Einhorn, E. Hirschberg et A. Gellhorn, *J. Gen. Physiol.*, 37, 1954, p. 559-573.

(*Centre de Recherches de Physiologie et Biochimie cellulaire, Villejuif, Seine et Laboratoire de Nutrition humaine de l'Institut national d'hygiène, Hôpital Bichat.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dosage de l'ombelliférone dans la Piloselle.* Note de Mme **Micheline Haag-Berrurier**, présentée par M. Raoul Combes.

L'ombelliférone est extraite de la plante par décoction dans l'éthanol à 100°, isolée par chromatographie d'adsorption sur alumine, éluée par l'éthanol à 95°. Après évaporation du solvant, le résidu est dissous dans une solution tampon à pH 7,16 et l'intensité de la fluorescence de cette solution est mesurée avec un fluorescimètre.

La vive fluorescence bleue de l'ombelliférone et ses variations d'intensité en fonction du pH, ont intéressé de nombreux auteurs : Linser (1), Y. Volmar (2), A. del Campo et F. Sierra (3). Par contre, les variations de sa fluorescence en fonction de la concentration ont été peu étudiées. En 1925, Fabre (4), qui dosa diverses substances organiques fluorescentes (hydrastinine, quinine, quinidine, fluorescéine), n'a pu réussir avec Bayle et Georges (5), le dosage de l'ombelliférone. Depuis que les appareils photométriques, à réponse amplifiée par des dispositifs électroniques, sont d'usage courant, le dosage quantitatif des substances fluorescentes est plus aisé. Nous avons mis au point une technique de dosage de l'ombelliférone dans la Piloselle, à l'aide du fluorescimètre « Photovolt 540 de Paris-Labo ».

1. Mise au point de la méthode. — *a. Établissement d'une courbe d'étalonnage.* — Pour apprécier la fluorescence de l'ombelliférone, nous avons utilisé un filtre primaire isolant la bande de radiations excitatrices (365 mμ) et un filtre secondaire dont la bande passante (410 à 580 mμ) isole la radiation visible émise la plus intense.

Nous avons choisi, comme étalon, une solution sulfurique de quinine base, en raison de sa stabilité et de l'analogie de son spectre de fluorescence avec celui de l'ombelliférone.

La fluorescence de l'ombelliférone devait être mesurée en milieu liquide; il convenait donc de choisir un solvant peu fluorescent, dans lequel l'ombelliférone se dissout facilement, sans s'altérer, en donnant une fluorescence forte et stable. Dans l'éthanol à 95°, la fluorescence de l'ombelliférone est trop faible. L'eau bidistillée présente une trop grande instabilité de pH. Notre choix s'est porté sur une solution tampon de phosphates monopotassique et disodique, indiquée dans les tables de Sörensen. Son pH 7,16 a divers avantages :

— la molécule d'ombelliférone n'y subit aucune altération;

— il s'y développe une fluorescence dont l'augmentation d'intensité en fonction de la concentration est très rapide;

— il se situe en dehors de la zone de pH (6,5-7) de virage rapide de la fluorescence (1).

Quoique la présence des phosphates diminue la solubilité de l'ombelliférone, cette solution tamponnée n'en a pas moins, pour les faibles quantités que nous voulons doser, une action dissolvante rapide; elle est parfaitement stable.

A partir d'une solution mère contenant 5 mg par litre d'ombelliférone de synthèse, recristallisée plusieurs fois dans l'eau, puis séchée et sublimée (F 228°), nous avons établi des gammes de dilution allant de 0,001 à 0,5 μg d'ombelliférone par millilitre et nous avons tracé la courbe des intensités en fonction de la concentration. L'intensité de la fluorescence croît de

façon linéaire entre 0,001 et 0,2 μg, la courbe s'incurvant ensuite légèrement entre 0,2 et 0,5 μg.

b. Recherche d'un procédé d'isolement de l'ombelliférone. — Pour isoler l'ombelliférone des substances qui l'accompagnent dans la Piloselle, la chromatographie sur papier ainsi que l'entraînement à la vapeur d'eau nous ont donné des résultats entachés de grosses erreurs. Aussi avons-nous eu recours à la chromatographie sur colonne d'alumine « Merck », lavée à l'éthanol distillé à 95°, jusqu'à ce que le liquide recueilli, examiné au fluorescimètre, ne donne plus de déviation.

On dépose sur cette colonne un volume connu de solution étalon d'ombelliférone dans l'éthanol à 95°. Le même solvant nous sert d'éluant; il entraîne l'ombelliférone en 1 à 3 h, suivant la quantité déposée. L'élution est suivie en lumière de Wood, et arrêtée lorsque la fluorescence de l'ombelliférone a disparu de la colonne. L'éluat est évaporé au bain-marie sous pression réduite, le résidu sec dissout dans un volume connu de la solution tampon; on lit alors l'intensité de fluorescence. Les erreurs, généralement par défaut, sont au maximum, de 3 %, sur des prises d'essai de 1 à 100 μg.

2. Application au dosage dans la plante. — *a. Extraction.* — 50 mg de poudre de feuilles stabilisées de Piloselle sont introduits dans un tube à centrifuger avec 10 ml d'éthanol à 100°, agités avec une petite baguette de verre et mis à macérer 2 h. Le tube est plongé 2 à 3 mn dans un bain-marie bouillant, puis refroidi et centrifugé. Le liquide surnageant est décanté et recueilli. On répète trois fois l'opération sans macération préalable; sauf avec une poudre d'une exceptionnelle richesse, après trois épuisements, le liquide surnageant est incolore et dépourvu de fluorescence, même en milieu ammoniacal.

b. Isolement. — Les liquides réunis (30 à 35 ml), sont versés doucement sur la colonne ainsi que quelques millilitres d'éthanol absolu de rinçage. Du fait que l'éthanol est à la fois le solvant utilisé pour l'extraction et l'élution, la liqueur extractive, au cours de son passage à travers la colonne, manifeste une action éluante simultanée à l'égard de la chlorophylle et de l'ombelliférone. La chlorophylle cheminant plus rapidement que cette dernière, sa fluorescence rouge masque fréquemment celle de l'ombelliférone, moins abondante, et l'on ne peut estimer le moment où celle-ci atteint l'extrémité inférieure de la colonne. D'où, la nécessité d'éluer complètement la chlorophylle et l'ombelliférone, en ne laissant que les pigments flavoniques et les depsides décrits par Duquénois et Greib [6]. L'éluat jaune-vert pâle est alors évaporé au bain-marie, sous pression réduite, et le résidu sec épuisé à plusieurs reprises, par quelques millilitres de solution tampon. Tandis que la chlorophylle insolubilisée se sépare, les solutions sont recueillies dans une fiole jaugée de 100 ml dont on complète

le volume avec le tampon. (La légère fluorescence de ce dernier doit être déduite de celle trouvée pour chaque échantillon.)

c. Mesures. — On opère avec le fluorescimètre, en prenant les précautions habituelles, après avoir vérifié la fidélité de l'appareil et rectifié son réglage si nécessaire. L'échantillon, parfaitement dépoussiéré par centrifugation, est introduit dans une cuve rigoureusement propre et sèche. La mesure est effectuée en utilisant surtout les sensibilités (× 10) et (× 100) de l'appareil. La courbe d'étalonnage donne en microgrammes par millilitre les concentrations en fonction des intensités. Soit :

A, le nombre de microgrammes par millilitre;

B, la dilution;

C, le poids de poudre traitée.

On a

$$\frac{A \times B \times 1000}{C} = X\,\mu g \text{ d'ombelliférone par kilogramme de plante sèche.}$$

Nous avons appliqué cette technique à divers échantillons qui tous ont été faits en double. L'erreur relative maximum entre deux échantillons semblables est de 2/100e.

Dans une publication ultérieure, nous exposerons les résultats obtenus par l'application de cette technique au dosage de l'ombelliférone libre et combinée dans les différents organes de la Piloselle.

(1) H. LINSER, *Biochem. Z.*, 244, 1932, p. 157.
(2) Y. VOLMAR, *Bull. Soc. chim.*, 41, 1927, p. 774; 43, 1928, p. 813.
(3) A. DEL CAMPO et F. SIERRA, *Anal. Phys. Quim.*, 33, 1935, p. 364.
(4) R. FABRE, *Bull. Soc. chim.*, 37, 1925, p. 1304.
(5) E. BAYLE, R. FABRE et H. GEORGES, *Bull. Soc. chim.*, 37, 1925, p. 90.
(6) P. DUQUÉNOIS et E. GREIB, *Ann. pharm. franç.*, 14, 1956, p. 685.

(*Faculté de Pharmacie de Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés de l'aminoacide polymérase d'*Escherichia coli. Note (*) de MM. **BENTION NISMAN** et **HIROSHI FUKUHARA**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une Note précédente nous avons mis en évidence (1) la présence dans une fraction enzymatique isolée par centrifugation à 30 000 g, des lysats de protoplastes (2), d'un système enzymatique capable d'accepter des acides aminés marqués et de les incorporer dans la fraction protéique. Nous avons appelé ce système : *amino-acide polymérase.*

Le système que nous avons extrait à partir du sédiment 30 000 g par le phénol, incorpore les acides aminés sous deux formes :

A. Incorporation extractible par l'acide trichloracétique chaud (TCA).

B. Incorporation non extractible par le TCA chaud.

L'étude de l'incorporation A dans le système aminoacide polymérase montre qu'elle est distincte de la fixation des acides aminés sur l'acide ribonucléique soluble (RNA_s) découverte par Holley [3] et Hoagland [4] dans le système enzymatique hépatique et mise en évidence par Berg et coll. [5] et nous-mêmes [6] dans plusieurs fractions enzymatiques d'*E. coli*. En effet, l'incorporation sur l'acide ribonucléique soluble est sensible à l'action de la ribonucléase (RNase), alors que l'incorporation A dans le système aminoacide polymérase n'est pas sensible à cet agent enzymatique. La figure 1 montre que l'incorporation type A (différence entre l'incorporation totale et l'incorporation B) persiste après traitement à la RNase.

Le fonctionnement de la ribonucléase dans nos conditions expérimentales ne pouvant pas être mise en doute vu que le complexe RNA-acides aminés est décomposé en présence de RNase [tableau II ([1])] et que l'addition de RNA soluble au système contenant la RNase se traduisant par une destruction de l'acide ribonucléique ajouté (observations inédites), il s'ensuit de cela que l'accepteur d'acides aminés du système aminoacide polymérase est constitué, soit par un acide ribonucléique particulé (ribosome) non attaquable par la RNase, soit de toute autre nature.

Le système aminoacide polymérase n'est pas capable de transférer les acides aminés sur le RNA soluble. Les figures 2 et 4 montrent que la radioactivité spécifique fixée ne change pas — dans la période comprise entre 0 et 120 mn d'incubation — par addition de RNA soluble au système. Ces observations pourraient signifier que l'incorporation des acides aminés par le système aminoacide polymérase se ferait par un mécanisme différent de celui découvert par Hoagland [7].

Rôle de l'acide adénosine triphosphorique (ATP) dans l'incorporation des acides aminés par la polymérase. La figure 3 montre que l'ATP accélère considérablement les deux incorporations A et B. En présence d'ATP l'incorporation A plus grande initialement que l'incorporation B, tend rapidement vers zéro, cependant que B tend vers 100 %. L'évolution des incorporations A et B pourraient laisser considérer A comme précurseur de B.

Influence du sédiment 105 000 g *et du RNA soluble sur les incorporations* A *et* B. — La fraction enzymatique particulée [2] isolée par ultracentrifugation des lysats d'*E. coli* à 105 000 g (et qui est inattaquable par la RNase) et dont les propriétés seront étudiées ailleurs, active tous les acides aminés et les transferre sur l'acide RNA soluble. Ce sédiment enzymatique, par contre, n'a aucun effet sur l'incorporation A par la polymérase (*fig.* 4, système 2), alors qu'il stimule l'incorporation B. Le même phénomène peut s'observer avec le RNA soluble lorsqu'il est ajouté au système polymérasique, mais, dans ce cas, l'augmentation des incorporations A et B ne se manifeste qu'après des délais suffisamment longs (120 mn), ce qui

pourrait signifier la transformation préliminaire du RNA soluble par le système polymérasique (*fig.* 4, système 3).

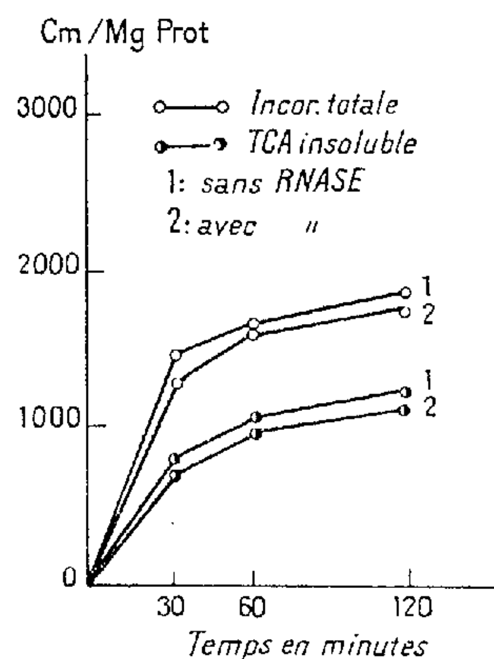


Fig. 1.

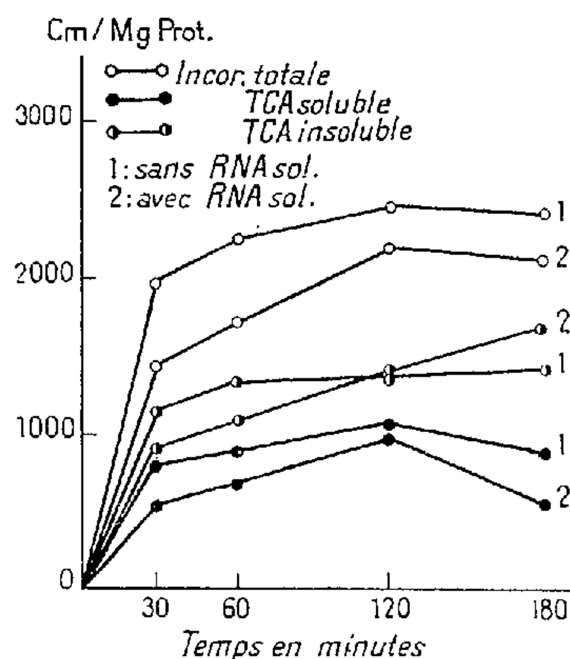


Fig. 2.

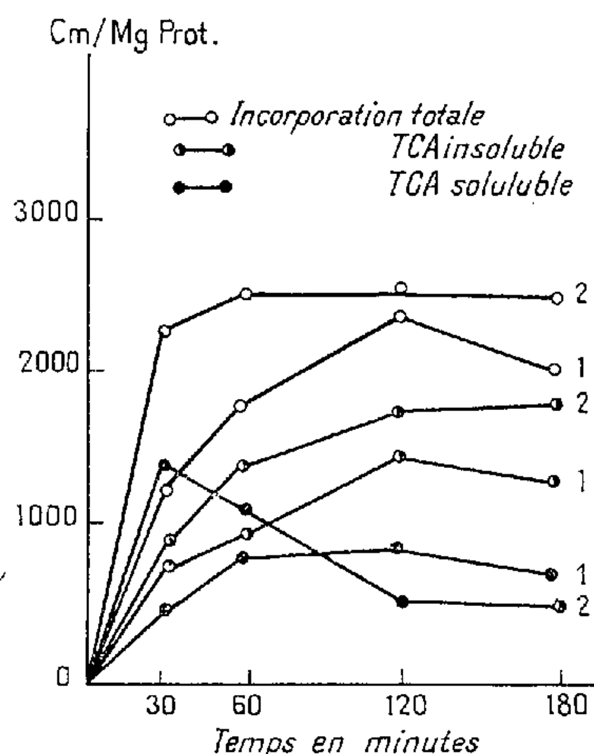


Fig. 3.

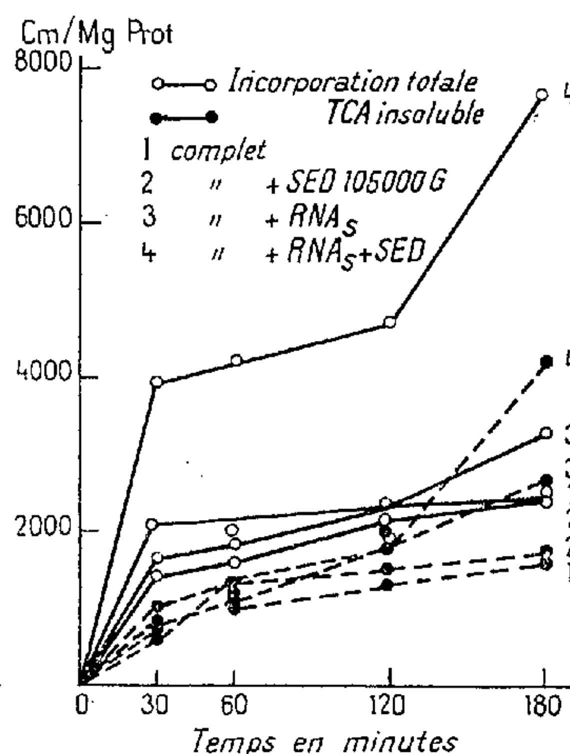


Fig. 4.

Préparation du système aminoacide polymérase : Le sédiment 30 000 g obtenu par lyse des protoplastes par voie osmotique et en présence de digitonine est suspendu dans une solution contenant les constituants suivants : saccharose, 0,25 M; $MgSO_4$, 0,01 M, et tampon trihydroxyaminométhane (TRIS), 0,01 M, en concentration finale. Ce sédiment est convenablement homogénisé par agitation à froid, et additionné d'un volume égal de phénol à 50 %. Le mélange est agité quelques minutes à froid et est ensuite soumis à la centrifugation à faible vitesse (5 ou 6 mn à 2 000 T.M.).

Le mélange visqueux, émulsion blanche surnageant le phénol est décanté par pipétage et précipité avec 2 vol d'éthanol froid à — 20° C. Le précipité est collecté par centrifugation à 12 000 T.M., lavé ensuite plusieurs fois à l'éthanol 50 % froid, dissous dans l'eau distillée en présence de Mg^{++} 0,001 M et resoumis à la centrifugation dans la centrifugeuse « International » au maximum de vitesse 20 000 T.M., 20 mn, 30 000 g. Le maximum d'activité polimérasique est concentré dans le sédiment. La fraction isolée contient un rapport RNA/protéines variant entre 0,09 et 0,15. Entre 60 et 70 % de RNA contenu dans la préparation est RNase sensible.

Les systèmes des figures 1, 2, 3 et 4 contiennent par millilitre les constituants suivants : méthionine ^{35}S, 35 mμ M (act. spéc. 14 mC/mM.dl. et 1,1 μC de valine uniformément marqué ^{14}C, 22 mμM), 2 μM ATP, 1 μM Mg^{++}, 5 μM Mn^{++}, 50 μM TRIS, 1 mg de polymérase, soit 1 mg protéine et 226 μg RNA non attaquable par la RNase et là où indiqué 50 μg de sédiment 105 000 g, soit 41 μg RNA non attaquable par RNase et ou 200 μg RNA soluble extrait au phénol et ou 40 μg RNase. En outre chaque système contenait 0,03 ml/ml des acides aminés-AA en solution équilibrée. La réaction a été effectuée à 30° C.

La présence simultanée de la polymérase, du système particulé 105 000 g et de l'acide ribonucléique soluble, se traduit par un accroissement considérable des incorporations A et B (*fig.* 4, système 4). La relation existant entre ces divers systèmes sera détaillée ailleurs.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1438.
(2) B. NISMAN, M. L. HIRSCH et A. M. BERNARD *Ann. Inst. Past.*, 95, 1958, p. 630.
(3) R. W. HOLLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 658.
(4) M. B. HOAGLAND et P. C. ZAMECNICK, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 197.
(5) P. BERG et OFFENGAND, *J. Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 00, 1958, p. 44.
(6) B. NISMAN et H. FUKUHARA, manuscrit en préparation, 1959.
(7) M. B. HOAGLAND, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 288.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Substitution totale de la phénylalanine par l'o- ou la m-fluorophénylalanine dans les protéines d'*Escherichia coli. Note de M. **ROGER L. MUNIER**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un mutant d'*E. coli*, incapable de synthétiser la phénylalanine, peut croître temporairement et synthétiser des protéines enzymatiquement actives en présence d'*o*- ou de *m*-fluorophénylalanine.

R. Munier et G. Cohen [1], [2], [3] ont montré que la *p*-fluorophénylalanine et la β-2-thiénylalanine peuvent être incorporées dans les protéines bactériennes à la place de la phénylalanine. Cette incorporation s'accompagne selon l'analogue d'effets différents sur la biosynthèse induite de la β-galactosidase : elle n'est pas modifiée en présence de *p*-fluorophénylalanine (*p*-F-Phe) mais est inhibée en présence de β-2-thiénylalanine (β-2-Thiala).

Nous nous proposons de montrer :

1° que les modalités d'inhibition de la croissance d'*E. coli* sont différentes pour les analogues fluorés d'une part et pour l'analogue thiophénique de la phénylalanine (Phe) d'autre part;

2° que l'*o*- et la *m*-fluorophénylalanine (*o*-, *m*-F-Phe) [4] s'incorporent dans les protéines bactériennes synthétisées, *in vivo*, en leur présence;

3° qu'en l'absence de Phe et en présence de l'un de ses analogues fluorés (*o*-, *m*-) l'induction de la biosynthèse de la β-galactosidase est possible chez un mutant d'*E. coli* (incapable de synthétiser la Phe) pendant sa phase temporaire de croissance.

L'addition d'analogue (*o*-, *m*-, *p*-F-Phe, β-2-Thiala) à une culture d'*E. coli* (souche sauvage : ML 308) provoque suivant l'analogue une inhibition plus ou moins importante de la croissance. Cet effet inhibiteur se développe lentement avec les analogues fluorés tandis qu'il se manifeste immé-

diatement avec l'analogue thiophénique (*fig.* 1). Quoique inhibiteurs de la croissance chez la souche sauvage, ces analogues permettent la croissance,

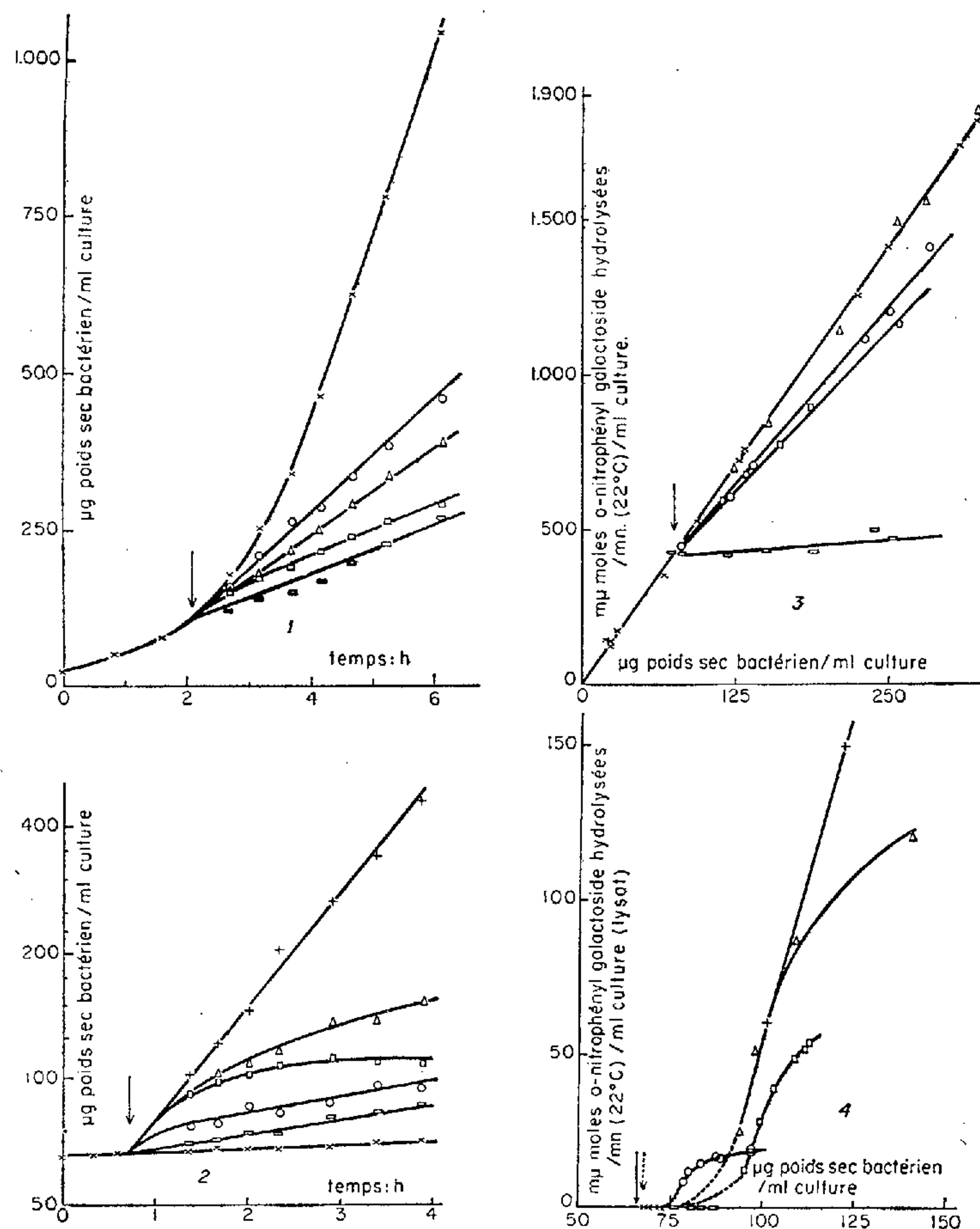


Fig. 1. — Inhibition de la croissance d'*E. coli* (souche sauvage ML 308) après addition de divers analogues de la Phe (L. 0,5.10⁻³ M).

Fig. 2. — Croissance du mutant (M 83-5) d'*E. coli* (exigeant la Phe pour sa croissance) en présence de divers analogues (L. 0,5.10⁻³ M).

Fig. 3. — Taux différentiel de synthèse (⁸) de la β-galactosidase par *E. coli* ML 308 (β-galactosidase constitutive) en présence et en l'absence de divers analogues (L. 0,5.10⁻³ M) de la Phe.

Fig. 4. — Taux différentiel de synthèse de la β-galactosidase par le mutant M 83-5 d'*E. coli* (exigeant la Phe pour sa croissance) pendant sa phase temporaire de croissance en présence de Phe ou d'analogue de Phe (L. 0,5.10⁻³ M).

Addition d'inducteur ↓| : Isopropylthiogalactoside (2.10⁻⁴ M).
Addition d'aminoacide ↓ : × sans aminoacide (Phe ou analogues); + Phe; □ *o*-F-Phe; △ *m*-F-Phe; ○ *p*-F-Phe; ▭ β-2-Thiala.
[Cultures en milieu minéral 63 (³) + fructose 4 ‰.]

en l'absence de Phe exogène, du mutant (M 83-5) d'*E. coli* incapable de synthétiser la Phe (*fig.* 2).

Au cours de cette croissance l'*o*- et la *m*-F-Phe s'incorporent dans les protéines bactériennes. De l'observation de la croissance, en présence d'*o*-F-Phe (*dl*.10^{-3} M), d'un mutant d'*E. coli* incapable de synthétiser la Phe (*fig.* 2) on peut déduire que cet analogue se substitue à l'aminoacide naturel dans les protéines bactériennes. L'incorporation de la *m*-F-Phe peut être directement mise en évidence par analyse chromatographique sur papier [5], [6] de l'hydrolysat des protéines [obtenues selon [7]] d'*E. coli* ayant été cultivé en présence d'analogue (*dl*.10^{-3} M).

Ces incorporations sont confirmées par l'abaissement considérable de la teneur en Phe des protéines synthétisées par *E. coli* (souche sauvage ML 308) en présence de ^{14}C-fructose et d'*o*- ou de *m*-F-Phe (tableau I).

TABLEAU I.

Composition en aminoacides de la fraction protéinique principale synthétisée (*) *par* E. coli (*souche sauvage* ML 308) *en présence ou en l'absence de divers analogues de la Phe.*

	Protéines synthétisées en présence de ^{14}C-fructose et de				
Moles d'aminoacides par mole de valine.	*o*-F-Phe.	*m*-F-Phe.	*p*-F-Phe.	β-2-Thiala.	Rien.
Valine	1	1	1	1	1
Phénylalanine	0,029	0,09	0,17	0,028	0,48
Tyrosine	0,36	0,33	0,36	0,36	0,33
Leucine + Isoleucine	1,76	1,95	1,96	1,97	2
Abaissement de la teneur en phénylalanine (%)	−94	−81	−70	−94	−

(*) Culture (poids sec bactérien initial : 760 μg) sur 1200 μg de ^{14}C-fructose uniformément marqué (50 μC) en présence ou en absence d'analogue (L. 0,5.10^{-3} M) [6].

De même que les analogues fluorés de la Phe se substituent à celle-ci pour la croissance, on voit qu'ils se substituent à l'aminoacide naturel pour la synthèse de la β-galactosidase chez la souche constitutive (ML 308) d'*E. coli* (*fig.* 3). De même, la synthèse de β-galactosidase induite par l'isopropylthiogalactoside est possible (en l'absence de Phe exogène) chez un mutant (M 83-5) d'*E. coli* (incapable de synthétiser la Phe) pendant sa croissance (*fig.* 2) en présence d'*o*- ou de *m*-F-Phe (*fig.* 4).

Ces résultats montrent que chacun des analogues susceptibles de se substituer à un même acide aminé, joue un rôle particulier sur la vitesse de croissance et sur la synthèse d'enzyme. Deux hypothèses peuvent permettre d'interpréter ces faits : soit que l'analogue en s'incorporant à la place de l'*aminoacide* naturel donne naissance selon sa structure ou (et) sa position dans la chaîne peptidique à des protéines biologiquement actives ou inactives, soit que l'analogue en inhibant l'incorporation de l'aminoacide naturel ralentisse d'autant plus fortement la synthèse d'enzymes particuliers que dans ces enzymes le nombre de séquences contenant

normalement cet aminoacide est plus élevé. Les résultats présentés semblent confirmer cette dernière hypothèse.

(1) *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 592.
(2) *Ibid.*, 31, 1958, p. 347.
(3) *Ibid.*, 31, 1958, p. 378.
(4) Je les ai synthétisés selon : BENNETT et NIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1800.
(5) BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 1966.
(6) R. MUNIER, *J. Chromatography*, 1, 1958, p. 524.
(7) R. B. ROBERTS et coll., *Studies of biosynthesis in* E. coli, Carnegie Inst., Washington, 1955.
(8) J. MONOD, G. COHEN-BAZIRE et M. COHN, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585.

(Service de Biochimie Cellulaire, Institut Pasteur, Paris.)

PARASITOLOGIE. — *Recherches sur le cycle évolutif de* Carmyerius dollfusi *Golvan, Chabaud* et *Grétillat*, 1957 (Trematoda, Gastrothylacidæ) à *Madagascar*. Note de M. **SIMON GRÉTILLAT**, présentée par M. Clément Bressou.

Bulinus mariei est l'hôte intermédiaire de *Carmyerius dollfusi*. Description des formes larvaires de ce Trématode. Le zébu, qui infeste la rizière lors du piétinage, s'infeste à son tour en broutant les chaumes de riz sur lesquels sont enkystées les métacercaires.

A notre connaissance, peu de recherches ont été faites jusqu'à ce jour sur les cycles évolutifs des Trématodes de la famille des *Gastrothylacidæ*.

Loos (1), essaya d'infester des *Bulinus contortus* et des *B. forskali* par des miracidia de *Carmyerius gregarius* (Loos, 1896), mais ne parvint à aucun résultat positif.

Aux Indes, Strivastava (2), dans une courte Note, signale comme hôte intermédiaire de *Gastrothylax crumenifer* (Créplin, 1847), le Mollusque *Indoplanorbis exustus* (Deshayes).

Toujours aux Indes, Tandan (3), réalise le cycle expérimental de *G. crumenifer* et décrit ses formes larvaires chez *Indoplanorbis exustus* et *Gyraulus convexinsculus* (Hutton).

A Madagascar, *Carmyerius dollfusi* Golvan, Chabaud et Grétillat, 1957, est un parasite hématophage du rumen du zébu et nous avons montré tout récemment (4), quel pouvait être son rôle pathogène.

Pour nos recherches sur le cycle évolutif de ce Trématode et la détermination de son hôte intermédiaire nous avons travaillé au laboratoire et sur le terrain dans une région où la gastrothylose bovine est particulièrement fréquente (Majunga-Marovoay, Côte Nord-Ouest de Madagascar).

PLAN DE TRAVAIL. — 1° Détermination de la durée d'évolution de

l'œuf de *C. dollfusi* jusqu'au miracidium par incubation expérimentale à partir de pontes artificielles.

2° Prospection malacologique avec évaluation approximative de la fréquence et de la densité des Mollusques par espèce. Relèvement de la température, du pH de l'eau et de la nature de chaque gîte prospecté.

3° *Récoltes de Mollusques.* — Essais d'émission artificielles de cercaires. Dissections de Mollusques avec examen des formes larvaires trouvées à la dissection.

4° Infestation expérimentale d'un jeune veau neuf à l'aide de métacercaires enkystées expérimentalement sur végétaux aquatiques et suspectées être celles de *C. dollfusi.* Contrôles de l'infestation de l'animal en expérience par :

a. examens coprologiques successifs;

b. autopsie de l'animal après apparition des œufs de *C. dollfusi* dans ses fèces.

Résultats obtenus. — Au laboratoire, l'incubation de l'œuf de *C. dollfusi* a lieu jusqu'au stade miracidium entre 15 et 18 jours à 29-30°. A 29-30°, le miracidium survit pendant environ 12 h, mais ses mouvements se ralentissent au bout de 6 h. Au-dessous de 20° il meurt en quelques minutes.

Tableau résumant les quelques résultats trouvés au cours d'une enquête malacologique et épidémiologique dans la région de Marovoay.

Gîtes.	*B. mariei* par m².	*A. crassilabrum* par m².	Nature du gîte.	Heure de récolte.	Température de l'eau (°C).	pH de l'eau.	Nature de l'infestation % *B. mariei* furco.	oculo.	divers.
I.....	2 à 4	–	Étang fond vaseux	7	29	6,8	20	10	20
II.....	–	10 à 15	Rizière repiquée	7 30	29	6,6	–	–	–
III....	3 à 4	–	» »	8 30	29	7	Non disséqués		
IV....	1 à 2	–	Rizière, riz dense	9	29	6,8	»	»	
V.....	10 à 15	–	Rizière repiquée	10	30	7	25	10	15
VI....	20 à 25	–	» »	10	30	7,2	20	30	10
VII...	20 à 25	–	Trou dans sable	13	35	7,2	10	40	–
VIII...	1 à 3	–	Rizière jeune	10	34	6,7	Non disséqués		
IX....	5 à 7	–	Rizière dense	12	32	6,9	»	»	
X.....	5 à 6	10 à 15	Rizière jeune	14	37	6,9	10	30	10
XI....	–	15 à 20	Rizière, riz haut	12	36	6,6	–	–	–

Furco : furcocercaires; oculo : cercaires oculocerques suspectées être celles de *C. dollfusi.*
La densité des *B. mariei* et des *Anisus crassilabrum* est évaluée suivant le nombre d'individus trouvés par mètre carré de surface de gîte.

Nous pensons, d'après les observations que nous avons faites sur le terrain, que l'infestation de la rizière par les œufs de *C. dollfusi* se produit au cours du piétinage par les troupeaux de zébus en vue du repiquage du riz.

Les Mollusques apparaissent dans ces plans d'eau une dizaine de jours après cette opération, et comme l'œuf évolue en 15 à 18 jours, les miracidia trouvent facilement l'hôte intermédiaire, qui est dans la région de Morovoay-Majunga, *Bulinus mariei* (Crosse) ([5]).

Nous ne connaissons pas la durée de l'évolution des formes larvaires de *C. dollfusi* chez *B. mariei*, mais nous pouvons donner les indications suivantes au sujet des rédies et des cercaires de ce Trématode.

Dans l'ensemble le cycle évolutif de *C. dollfusi* est comparable à celui de *Paramphistomum cervi* (Schrank, 1790), il en diffère cependant par beaucoup de détails :

a. Les rédies filles sortent des rédies mères à un stade très précoce puisqu'il est impossible de distinguer chez elles une organisation interne.

b. Les jeunes cercaires de *C. dollfusi* ne présentent pas de taches oculaires nettement distinctes au moment de leur expulsion par le tocostome de la rédie mère.

c. La maturation de la cercaire comporte le stade de la grande cercaire (tête : 350 μ de diamètre; queue : 700 μ de long), à taches oculaires « chevelues », précédant la cercaire mûre de dimensions plus faibles [Tandon ([3]) trouve chez *Gastrothylax crumenifer* des cercaires immatures avec taches oculaires digitées, mais l'ampleur de ces digitations n'atteint pas celle qu'on observe dans l'espèce qui nous intéresse.]

Les cercaires mûres sont émises quand la température de l'eau atteint 33 à 35°. La tête, très fortement pigmentée, mesure 280 à 290 μ de diamètre environ et la queue 650 μ. Elle est pourvue de deux petites taches oculaires à pointe antérieure, et à l'état frais, on ne distingue aucune structure interne. Après avoir nagé pendant 10 à 15 mn elle s'enkyste très rapidement sur des supports divers mais principalement sur des végétaux aquatiques.

Le bovin s'infeste en mangeant les chaumes de riz qui restent après la récolte et sur lesquelles sont enkystées les métacercaires.

L'infestation expérimentale d'un jeune veau neuf à partir de 72 métacercaires enkystées expérimentalement, nous a permis de retrouver à l'autopsie de cet animal, 76 jours après son infestation, 51 *C. dollfusi* fixés sur les marges de la gouttière œsophagienne. Tous ces parasites avaient leurs testicules bien développés et des coupes histologiques faites sur sept spécimens permirent de constater dans leur utérus l'existence d'œufs non embryonnés.

(1) A. Loos, *Mém. Inst. Égypt.*, 3, 1896, p. 1-252.
(2) H. D. Strivastava, *Proc. Ind. Sc. Cong.*, pt. 3, 1944, p. 113.
(3) R. S. Tandon, *Z. Wissenschaftliche Zoologie*, 1-2, 1957, p. 39-71.
(4) S. Grétillat, *Rev. Elev. Med. Vet. Pays trop.*, 10, 1957, p. 221-230.
(5) Le Docteur Brygoo de l'Institut Pasteur de Tananarive nous a déterminé notre matériel malacologique.

VIROLOGIE. — *L'influence de l'hyperthermie provoquée sur l'infection poliomyélitique de la Souris.* Note de MM. **André Lwoff, Paul Tournier** et **Jean-Pierre Carteaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'injection intracérébrale à la Souris de 24 000 particules infectieuses de poliovirus type II souche MEF_1 entraîne la mort en 5 à 10 jours. Une hyperthermie provoquée assure la guérison d'un certain nombre d'animaux destinés, en l'absence de traitement, à mourir d'une neuroinfection aiguë.

La multiplication du virus de la poliomyélite dans des cellules en culture est diminuée ou arrêtée à température élevée (39 à 41°), le degré d'inhibition variant suivant les souches [1], [2]. On devait se demander si la reproduction du poliovirus est influencée de la même façon dans un animal et si une hyperthermie provoquée peut influencer l'évolution d'une infection virale. Nous avons, grâce à l'aide de la National Foundation des États-Unis d'Amérique et de l'Institut National d'Hygiène, pu réaliser quelques expériences avec le système souris-*Poliovirus* type II MEF_1, souche d'Albert Sabin, hautement neurovirulente [3]. Après injection intracérébrale sous anesthésie générale de 24 000 ou 2 400 particules virales sous 0,02 ml, toutes les souris (160/160) meurent entre le 5e et le 12e jour; avec 240 particules, entre le 8e et le 16e jour (15 souris/15); avec 24 particules, entre le 9e et le 18e jour.

La maladie est apyrétique. Un jour avant la mort, il y a généralement une baisse de la température de 1° et souvent paraplégie.

Dans toutes nos expériences, les souris ont reçu 24 000 particules infectieuses par voie intracérébrale, ce qui représente au moins 1000 doses minimumes mortelles. Elles ont été, soit maintenues dans une pièce à 20°, la température de la souris oscille alors entre 37 et 38°, soit placées dans une étuve, généralement à 36°,5, où leur température varie entre 39 et 40°,3.

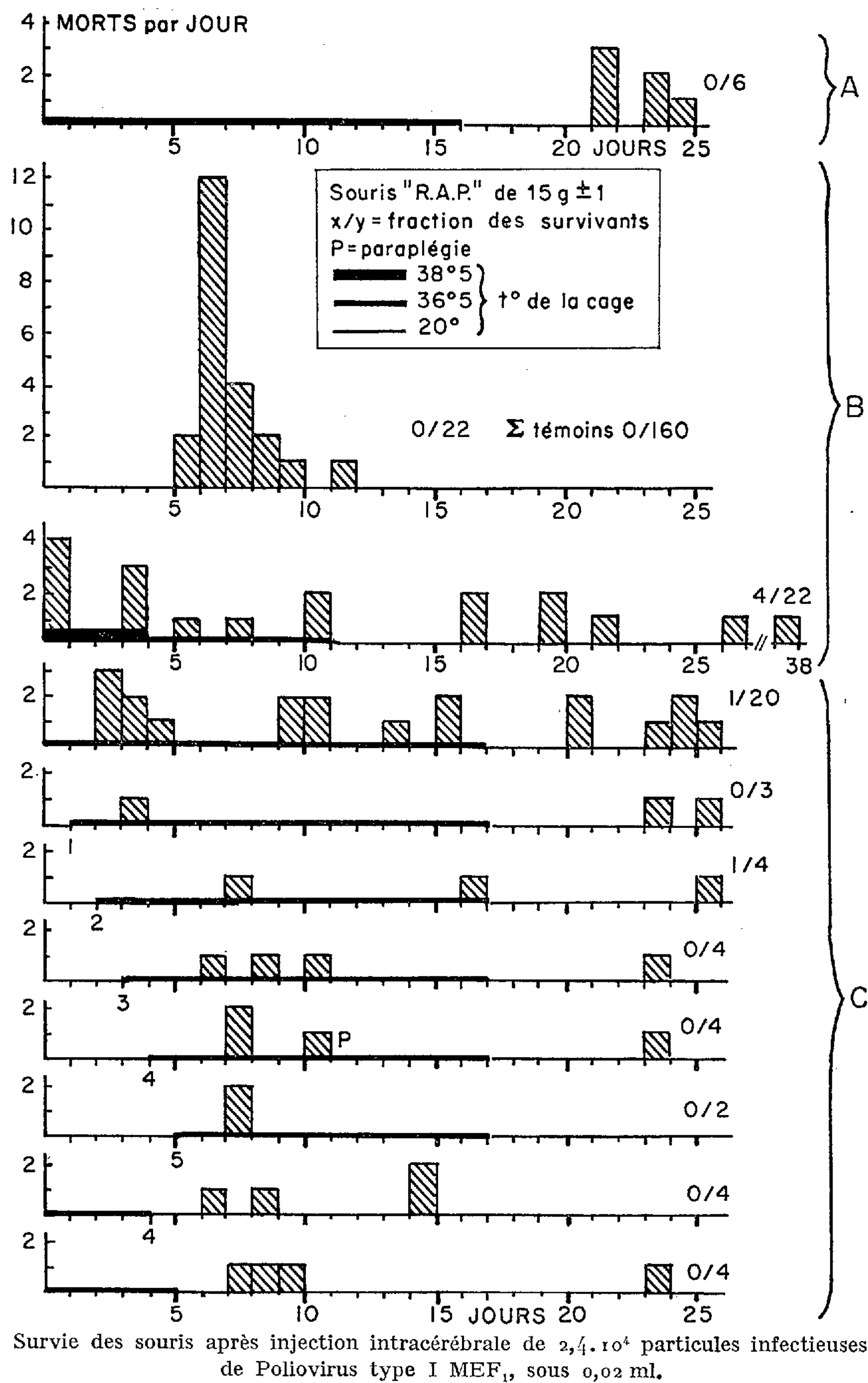
L'examen de la figure montre les résultats de quelques-unes des expériences. Les souris laissées à 20° mourant toutes entre le 5e et le 12e jour, un seul graphique, correspondant à l'expérience B, a été donné pour les témoins.

Dans l'expérience A, l'infection a été latente durant le séjour à 36°,5. Les souris placées à 20° le 16e jour sont mortes après une incubation de 7 à 10 jours.

Dans l'expérience B, les souris sont restées 4 jours à 38°,5 (il y a eu une certaine mortalité, manifestement non virale, durant cette période), puis 7 jours à 36°,5. Sept souris meurent entre le 6e et le 27e jour suivant leur sortie de l'étuve. Quatre sont en bon état 40 jours après leur inoculation.

Dans l'expérience C, les souris ont été placées à 36°,5, à temps variables après l'injection. On voit qu'une souris peut encore être sauvée si le trai-

tement hyperthermique commence le 2e jour. Les souris survivantes ont été placées à 20° le 17e jour et ont présenté une mortalité retardée.



Survie des souris après injection intracérébrale de 2,4.10⁴ particules infectieuses de Poliovirus type I MEF$_1$, sous 0,02 ml.

Notons que l'une des souris a survécu 10 jours à une paraplégie survenue à l'étuve le 11e jour.

Enfin, dans cette même expérience C, deux lots de quatre souris, placées à l'étuve à 36°,5 dès l'inoculation, ont été remises à 20° après 4 et 5 jours. L'une des souris laissée 5 jours à 36°,5 est morte le 23e jour seulement.

Il est clair que l'hyperthermie provoquée peut transformer une infection aiguë en infection latente, et parfois assurer la survie des animaux injectés, voués, en l'absence de traitement, à une mort certaine. Nos essais, dans cette direction, ne sont cependant pas les premiers. Dès 1934, H. L. Wolff ([4]) avait essayé de traiter la poliomyélite expérimentale du singe par l'hyperpyrexie. Ni Wolff, ni ceux qui l'ont suivi ne semblent avoir obtenu des résultats encourageants. Les premiers essais positifs de traitement par l'hyperthermie d'une infection virale sont dus à R. L. Thompson ([5]) qui a réussi à empêcher la mort de lapins infectés par une souche virulente du virus du myxome. Et il faut arriver à 1942 pour voir, clairement formulée par Thompson et Coates ([6]), l'hypothèse que la fièvre pourrait jouer un rôle dans l'évolution des infections virales.

Dans les expériences de Walker et Boring ([7]) avec le virus de Coxsackie B, les témoins à température normale survivent. L'hypothermie provoquée entraîne la mort des animaux. L'hyperthermie empêche la multiplication du virus et provoque sa disparition rapide. Nos expériences sur la poliomyélite de la souris apportent le premier exemple de guérison d'une neuro-infection virale aiguë.

([1]) A. et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.
([2]) A. et M. LWOFF, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 154 et 1725.
([3]) A. B. SABIN, J. WINSSER et W. A. HENNESSEN, *VIe Cong. Intern. Microb.*, Rome, III, 1953, p. 156-159.
([4]) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 32, 1934, p. 1083-1087.
([5]) *J. Infect. Dis.*, 62, 1938, p. 307-312.
([6]) *J. Infect. Dis.*, 71, 1942, p. 83-85.
([7]) *J. Immunol.*, 80, 1958, p. 39-44.

IMMUNOLOGIE. — *Signification des lésions exulcératives de la muqueuse linguale, dans le titrage du virus aphteux sur bœuf vacciné.* Note de MM. **FÉLIX LUCAM**, **MAURICE FEDIDA**, **CHARLES FLACHAT** et **GUY DANNACHER**, transmise par M. Gaston Ramon.

Un titrage de virus aphteux sur bœuf vacciné, provoque l'apparition, en dehors des vésicules, de lésions exulcératives de la muqueuse linguale ([1]), ([2]).

Un titrage analogue sur bœuf témoin, lu, comme on doit le faire classiquement, à la 24e heure, n'en provoque pas. Mais si sa lecture est poursuivie jusqu'à la 40e heure, grâce à l'anesthésie locale ([3]), des exulcérations apparaissent également.

Enfin, si l'on injecte dans la muqueuse linguale du bœuf vacciné et du bœuf témoin, comme pour un titrage, c'est-à-dire à la dose de 1/10e de ml, la seule solution tampon-phosphate utilisée pour diluer le virus, des exulcérations apparaissent encore vers la 40e heure, en tous points semblables aux précédentes.

Les exulcérations ne peuvent donc être dues exclusivement au virus comme nous l'avions pensé.

Peuvent-elles être dues à une simple action traumatique d'inoculation ? S'il en était ainsi, leur fréquence ne pourrait dépendre que du hasard et, par suite, pour un nombre suffisamment grand d'injections, devrait avoir une valeur à peu près constante, que le bœuf soit vacciné ou non, et que la solution tampon-phosphate contienne ou non du virus.

Or, l'étude des effets de plusieurs centaines d'injections, faites dans chacun des quatre cas envisagés, montre que si, chez le bœuf vacciné, qui reçoit la suspension virulente, la fréquence des exulcérations atteint environ 50 %, elle n'atteint que 33 % environ dans les trois autres cas,

Par conséquent, une autre cause intervient dans leur genèse et nous formulons l'hypothèse qu'en définitive, lorsque la solution ne contient pas de virus, les exulcérations sont d'origine exclusivement traumatique et que, chez le bœuf vacciné au moins, lorsque la solution en contient, certaines restent d'origine traumatique, mais d'autres sont d'origine virale, qui s'ajoutent aux précédentes.

Si l'hypothèse est exacte, il s'ensuit que, chez le bœuf vacciné qui reçoit la suspension contenant du virus, pour un nombre suffisamment grand d'injections, le pourcentage des exulcérations doit être en raison inverse du taux de dilution du virus. Pour établir ce pourcentage, le calcul sera fait par rapport au nombre d'injections qui ne donnent pas de vésicules, puisque ces dernières étant dues, sans aucun doute, au virus, le problème de leur origine ne se pose pas.

L'expérience suivante est donc réalisée : sur 342 bœufs vaccinés contre différents types de virus, 6 840 injections, soit 20 par bœufs, sont faites dans la muqueuse linguale, avec la solution tampon-phosphate contenant du virus à des concentrations allant de 10^{-1} à 10^{-7}, sous un volume de 1/10e de centimètre cube. Sur ces 6 840 injections, 4 300 n'ont pas donné de vésicules, et sur ces 4 300, il y en a 2 049 qui ont donné des exulcérations. Le tableau I indique, en fonction des dilutions utilisées, la répartition des 4 300 injections et le pourcentage d'exulcérations obtenu.

TABLEAU I.

Dilution des virus	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-6}.	10^{-7}.
Nombre d'injections	161	328	614	924	968	823	472
Pourcentages d'exulcérations	73,29	68,29	61,88	53,38	42,76	34,93	29,23

La diminution régulière du pourcentage des exulcérations au fur et à mesure que le taux de dilution du virus augmente est donc parfaitement nette, ce qui confirme la conséquence de l'hypothèse proposée.

Les lésions exulcératives qui apparaissent dans le titrage du virus aphteux sur bœuf vacciné, sont donc bien les unes de cause traumatique, les autres de cause virale, sans qu'aucun test morphologique permette de retenir une cause plutôt qu'une autre.

Il s'ensuit que, dans le calcul du titre de virulence sur le bœuf vacciné, une erreur interviendra toujours dans un sens ou dans un autre, selon que les exulcérations seront retenues ou rejetées. Mais quel que soit son sens, cette erreur inévitable n'a aucune conséquence quant à l'appréciation de l'immunité anti-aphteuse. Nous avons montré, en effet [1], [2], qu'en retenant les exulcérations pour le calcul du titre, celui-ci était toujours inférieur chez les vaccinés à ce qu'il est chez les témoins. Il le sera *a fortiori* si nous ne les retenons plus.

(1) F. Lucam, C. Flachat, M. Fedida, J. Fontaine et G. Dannacher, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2306.
(2) F. Lucam, C. Flachat, M. Fedida, J. Fontaine et G. Dannacher, *Rev. Méd. Vét.*, 109, 1958, p. 353.
(3) M. Fedida, *Bull. Acad. Vét. Fr.*, 31, 1958, p. 441.

CANCÉROLOGIE. — *Fixation sur les protéines cellulaires de dérivés cancérogènes de benzacridines angulaires marquées par du radiocarbone.* Note (*) de Mme Pascaline Daudel, MM. Gabriel Vallée et René Vasquez, transmise par M. Antoine Lacassagne.

Par application sur la peau de souris, la 2.10-diméthyle 7.8-benzacridine (très cancérogène) se fixe environ 10 fois plus sur les protéines cellulaires que la 2.10-diméthyle 5.6-benzacridine (très peu cancérogène).

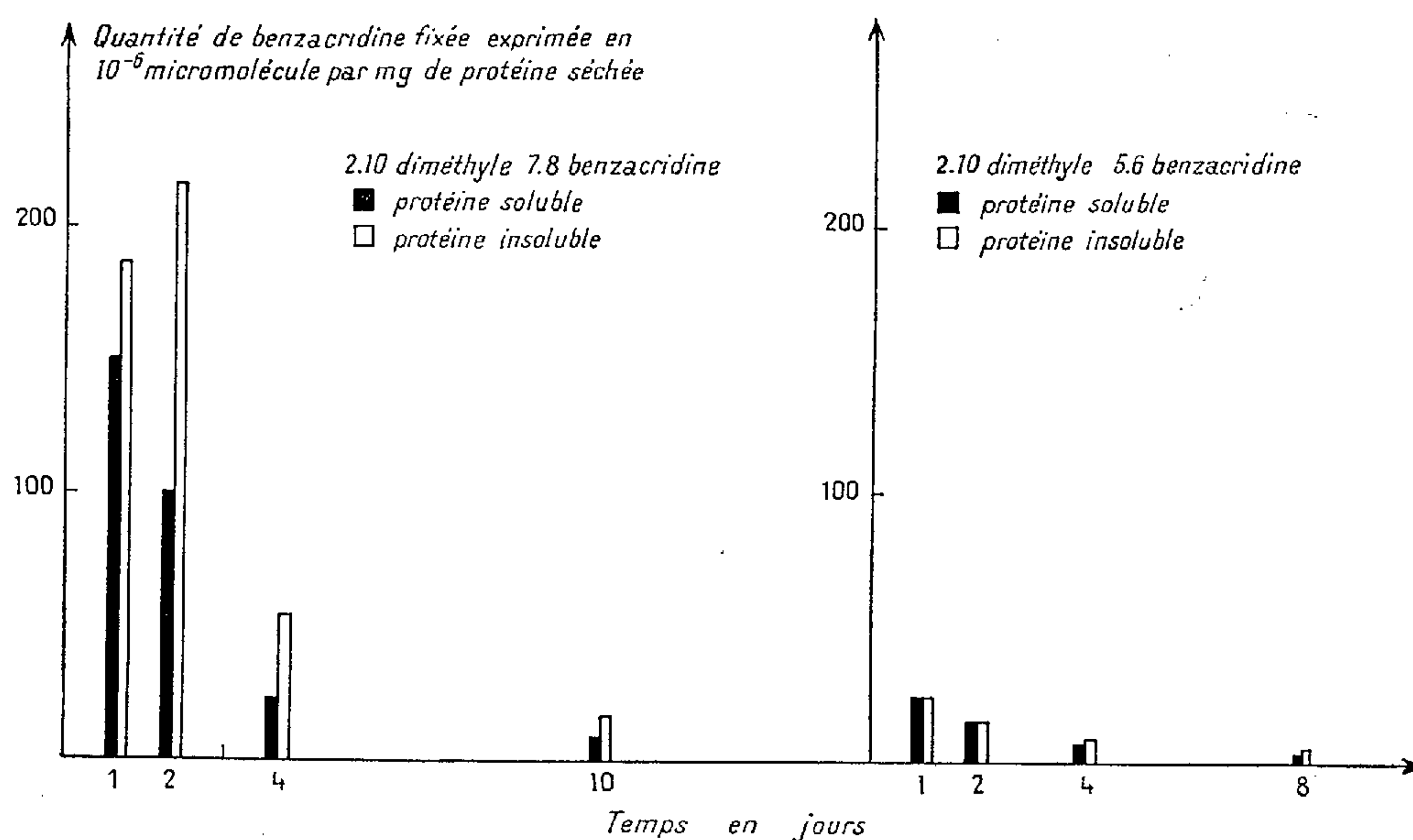
Dans un travail précédent [1], on avait trouvé qu'à la suite d'une injection intrapéritonéale la 2.10-diméthyle 7.8-benzacridine est retenue plus longtemps dans l'organisme que la 2.10-diméthyle 5.6-benzacridine. Il semblait donc intéressant de comparer la fixation directe de ces dérivés sur les protéines cellulaires.

Les substances marquées ont été préparées et purifiées par la méthode déjà décrite [1], [2] et leur liaison aux protéines a été étudiée en suivant une technique due à Heidelberger [3].

Environ 180 μg de benzacridine dissous dans 2/10e de millilitre de benzène spectroscopiquement pur, sont déposés en une seule fois à l'aide d'une micropipette de Lang Levy, sous courant d'azote R tiède, sur une surface de 4 cm^2 de peau de la région cervicodorsale préalablement épilée

et rasée de souris femelles, appartenant à la lignée XVII*nc* de l'Institut du Radium.

Les souris sont ensuite gardées à l'obscurité dans des cages individuelles jusqu'à leur mort. Trois animaux sont sacrifiés 24 h, 2, 4 et 8 (ou 10) jours après l'application de la solution benzénique de benzacridine. L'excès de produit est enlevé par lavage avec du benzène. La peau ayant reçu la benzacridine est prélevée et, selon la méthode décrite par Heidelberger ([3]), ([4]), on la débarrasse de la majeure partie du derme.



On prépare ensuite un homogénat de l'épiderme dans une solution 0,154 M de chlorure de potassium par broyage dans un appareil de Potter en verre. Enfin, par les procédés classiques, on extrait deux fractions de protéines, solubles et insolubles (par centrifugation à une accélération de 600 g) qui sont ensuite lavées. Des porteurs des deux sortes de protéines sont confectionnés. Leurs radioactivités sont déterminées au compteur « cloche » de Geiger-Müller, et corrigées de l'autoabsorption.

En mesurant, d'autre part, l'activité d'une quantité donnée de benzacridine, on peut évaluer la quantité de ces substances fixée par milligramme de protéine, tenant compte dans le cas des protéines insolubles de leur teneur en poussière de verre provenant du Potter.

La figure 1 montre pour chacune des deux substances la variation avec le temps de la quantité de dérivés fixée sur les protéines.

On peut voir, d'après ce diagramme, que la 2.10-diméthyle 7.8-benzacridine dont l'index cancérogène par badigeonnage ([5]) est de 56, se fixe de

manière beaucoup plus intense que la 2.10-diméthyle 5.6-benzacridine dont l'index est de 11.

L'idée d'après laquelle il existerait une relation entre le pouvoir cancérogène et l'aptitude pour un hydrocarbure à se fixer aux protéines (⁶) *lorsque les régions* L *sont inactives par nature, bloquées ou inexistantes* se trouve ici confirmée et mérite donc d'être soumise à d'autres contrôles.

(*) Séance du 16 mars 1959.

(1) M. CHENON, P. DAUDEL, A. LACASSAGNE, J. WILLEPUT et F. ZAJDELA, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2070.

(2) P. DAUDEL, A. CHEUTIN, M. FLON, N. P. BUU HOÏ et R. MUXART, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19, 1952, p. 86.

(3) C. HEIDELBERGER et M. G. MOLDENHAUER, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.

(4) W. WIEST et C. HEIDELBERGER, *Cancer Research*, 13, 1953, p. 246.

(5) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, R. DAUDEL et F. ZAJDELA, *Advances in Cancer Research*, 4, 1956, p. 316.

(6) Au sujet des relations entre pouvoir cancérogène et régions K et L, *voir* :
a. A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955; *b.* O. CHALVET, R. DAUDEL et C. MOSER, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1033; *c.* V. T. OLIVERIO et C. HEIDELBERGER, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1094.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National de Physique, examinée et transmise par la Section, la délégation française à la **Commission d'Optique** qui se réunira à Stockholm, du 24 au 30 août 1959 est composée ainsi qu'il suit :

MM. **Pierre- Fleury**, **Alfred Kastler**, **Pierre-Michel Duffieux**, **Albert Arnulf**, **Jacques Arsac**.

Sur la proposition du Comité National des sciences biologiques examinée et transmise par la Commission de l'Académie, la délégation française au **Congrès International de Limnologie** qui se tiendra à Vienne et Salzbourg, Autriche, du 21 août au 2 septembre 1959, est composée ainsi qu'il suit :

MM. **Maurice Fontaine**, membre de l'Académie, **Paul Vivier**, **Eugène Angelier**, **Raymond Joly**, **François Vaillant**, **Richard Vibert**, **Jean Wautier**, **Alfred Wurtz**, **Auguste Dorier**, **Raymond Hovasse**, **Bernard Dussart**, **Pierre Laurent**, **Serge Villeret**, **E. Magnin**, **Jean Lemasson**.

Sur la proposition du Comité National des sciences biologiques examinée et transmise par la Commission d'Océanographie, la délégation française au **Congrès International d'Océanographie** qui se tiendra à New York, du 30 août au 12 septembre 1959, est composée ainsi qu'il suit :

MM. **Pierre Drach**, **Henri Lacombe**, **Yves Le Grand**, **Jean-Marie Pérès**, **Alexandre Ivanoff**, **Paul Tchernia**, **Bernard Saint-Guily**, **Jacques Forest**, **Louis Devèze**, **Vsevolod Romanowsky**, **Jacques Senez**, **Francis Bernard**, **Jacques Cousteau**.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1959.

(*suite et fin*).

Sur quelques hémiptères aquatiques des collections du Musée royal d'histoire naturelle de Belgique (1re Note), par Raymond Poisson, in *Bulletin du Musée royal d'histoire naturelle de Belgique.* T. XVI, nº 27, 1940; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de la *Revue française d'entomologie.* T. VIII, fasc. 2, 1941 : *Voyage de M. L. Chopard en Côte-d'Ivoire* (1938-1939). *Hémiptères aquatiques*, par Raymond Poisson. T. VIII, fasc. 4, 1941 : *Contribution à la connaissance des espèces africaines du genre* Microvelia *Westwood* (Missions Ch. Alluaud, R. Jeannel en Afrique orientale), par Raymond Poisson; 2 fasc. 27 cm.

Extraits de *Rev. zool. Bot. Afr.* T. XXXVI, fasc. 2, 1942 : *Sur quelques* Veliidæ *du Congo belge* (*Hémiptères Hydrocorises*), par Raymond Poisson. T. XLI, fasc. 2-3, 1948 : *Sur quelques* Naucoridæ *africains des collections du Musée du Congo* (*Hémipt.-Hétéropt.*), par Raymond Poisson; 2 fasc. 27,5 cm.

Institut de recherches sahariennes de l'Université d'Alger. Mission scientifique du Fezzân (1944-1945). V. *Zoologie* (*Arthropodes*, I). *Les Hémiptères aquatiques du Sahara central*, par Raymond Poisson; 1 fasc. 24,5 cm.

Biologie des Hydrocorises (*III*). — Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national Albert. Mission G. F. De Witte (1933-1935), fasc. 58 : *Hémiptères aquatiques* et *Addendum*, par Raymond Poisson. Bruxelles, 1954; 2 fasc. 28 cm.

Id. Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte, W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel, R. Verheyen (1946-1949), fasc. 31 : *Hémiptères aquatiques*, par Raymond Poisson. Bruxelles, 1954; 1 fasc. 28 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société entomologique de France*, 1949, nº 6 : *Sur quelques espèces nouvelles d'Hydrocorises de l'Afrique orientale* [*Hém. Hétéropt.*]. Note préliminaire et *Trois nouvelles espèces africaines d'Hydrocorises du Massif du Nimba* (Haute-Guinée). Note préliminaire, par Raymond Poisson; 2 feuilles 28 cm.

Extraits de *Rev. Zool. Bot. Afr.* T. XLIII, fasc. 1-2, 1950 : *Sur quelques espèces nouvelles d'Hydrocorises des collections du Musée du Congo belge*, par Raymond Poisson. T. LII, fasc. 3-4, 1955 : *Hydrocorises recueillis par* M. *Omer-Copper en Rhodésie et au Transvaal*, par Raymond Poisson; 2 fasc. 27,5 cm.

Extrait des *Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire* (*I.F.A.N.*), nº 10, 1950 :

Hémiptères aquatiques, par RAYMOND POISSON, nº 19, 1952 : XIII. *Hydrocorises*, par RAYMOND POISSON, nº 40, 1954 : *La réserve naturelle intégrale du Mont Nimba*. fasc. 2. Extrait. *Hydrocorises*, par RAYMOND POISSON Dakar; 3 fasc. 27 cm.

Extraits du *Bulletin de l'Institut français d'Afrique noire*. T. XIII, nº 4, 1951 : Mission A. Villiers au Togo et au Dahomey (1950). IV. *Hémiptères Cryptocérates*, par RAYMOND POISSON. T. XVII, sér. A. nº 4, 1955 : *Speologica* africana. *A propos d'une faunule d'Hydrocorises de surface, obscuricoles*, par RAYMOND POISSON; 2 fasc. 24 cm.

Extraits de *Societas scientiarum Fennica. Commentationes* Biologicæ. XII, nº 4 : *Contribution à l'étude des Helotrephidæ, Microvelia Westwood* (Veliidæ), *Hebrus Curtis* (Hebridæ) *de la faune éthiopienne* (*Hémiptères-Hétéroptères*), par RAYMOND POISSON. T. XIV, nº 4 : *Deux Hébrides* (*Hem. het.*) *nouveaux des Canaries*, par RAYMOND POISSON; 2 fasc. 23,5 cm.

Hémiptères aquatiques de Corse, par RAYMOND POISSON, in *Vie et Milieu*. T. IV, fasc. 2, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Extrait des *Ann. Mus. Congo Tervuren*, Zool. I, 1954 : *Sur la faune des Hémiptères-Hétéroptères aquatiques des îles Canaries. Ses affinités biogéographiques*, par RAYMOND POISSON; 1 fasc. 33 cm.

Id. zool. 36, 1955. *Contributions à l'étude de la faune entomologique du Ruanda-Urundi* (Mission P. Basilewsky, 1953). T. XLV. *Hétéroptères aquatiques*, par RAYMOND POISSON; 1 fasc. 27 cm.

Extrait de *Annali del Museo Civico di Storia naturale di Genova*. Vol. LXVIII, 1955 : *Sur quelques hémiptères aquatiques de l'Afrique orientale et descriptions d'espèces nouvelles*, par RAYMOND POISSON. Vol II., nº 78 : 1957. *Recherches sur les Hétéroptères* nepsidæ, par RAYMOND POISSON. Genova, Tipografia Pagano, 1955; 2 fasc. 25 cm.

Faune de France. 61. *Hétéroptères aquatiques*, par RAYMOND POISSON. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1957, 1 vol. 25 cm.

Extraits de *Le naturaliste malgache*. T. IX, nº 1, 1957 : *Contribution à l'étude des hydrocorises des Comores* (Mission J. Millot, 1953), par RAYMOND POISSON. T. IX, nº 2, 1957 : *Sur un nouveau Microvelia Madecasse obscuricole* : Mircrovelia Lakatomivolæ *n. sp.* (Hermiptera, Microveliidæ), par RAYMOND POISSON; 2 feuilles 26 cm.

Hemiptera Heteroptera Hydrocorisæ and Geocorisæ Gerroidea, par RAYMOND POISSON, in *South African Animal Life*. Vol. IV, 1950-1951. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1957; 1 fasc. 25 cm.

Nouvelle contribution à la connaissance des Hydrocorises du Congo belge, par RAYMOND POISSON. Extrait de la *Revue de zoologie et de botanique africaines*, vol. LVI, fasc. 1-2, 1957; 1 fasc. 27,5 cm.

Hydrocorises nouveaux de l'Afrique éthiopienne. Remarques sur les espèces du genre Tenagogonus *Stål* (Gerridæ), Note préliminaire, par RAYMOND POISSON, in *Bulletin de la Société scientifique de Bretagne*. T. XXXI, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Colloques nationaux du Centre national de la recherche scientifique. *Colloque national de magnétisme commemoratif de l'œuvre de Pierre Weiss*. Paris, C. N. R. S., 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Problèmes de la vie, par Max Aron, in *Liberté de l'esprit*. Paris, Calmann-Lévy, 1958; 1 vol. 20 cm (présenté par M. Robert Courrier).

La fatigue des métaux, par Roger Cazaud. Préface d'Albert Caquot. Quatrième édition entièrement refondue. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 25 cm.

Les désherbants chimiques, par Jean Lhoste. Paris, Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer, 1958; 1 fasc. 27 cm (multicopié).

Cours de cristallographie. Livre I. *Cristallographie géométrique*, par Robert Gay. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1958, nº 262 : *Le dihydroxy*-9,10 *phényléthynyl*-9 *phényl*-10 *dihydro*-9,10 *anthracène et ses produits de migrations anionotropiques*, par Guy Rio et Pierre-Jean Cornu, nº 263 : *Diols stéréoisomères dérivés du phényléthynyl*-9 *phényl*-10 *anthracène*, par Guy Rio et Pierre-Jean Cornu, nº 264 : *Migrations anionotropiques transannulaires chez des* (*hydroxy*-2′ *éthylidène*)-9 *dihydro*-9,10 *anthranols*-10, par Guy Rio et Pierre-Jean Cornu. Paris; 3 tirages à part 27 cm.

Proceedings of the inter-american. Symposium on the Peaceful application of nuclear energy, May 1957, Book I and II. Oak Ridge (Tennessee), Technical Information Service extension; 2 vol. 26,5 cm (multicopiés).

La réhabilitation du Narcissus cantabricus *DC.*, par Abilio Fernandes, in *Revista da faculdade de cîencias da Universidade de Coimbra*, vol. XXVI, 1957; 1 fasc. 23 cm.

Assosiaçao portuguesa para o progresso das ciências. *Alguns diplomas de Brotero*, por Abilio Fernandes e Povoa Dos Reis. *O género* gravesia *naud. No continente africano*, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes. *Sobre a posiçao sistematica de* Rotala brevistyla *Bak. F.*, por Abilio Fernandes e M. A. Diniz. Coimbra, 1957; 3 fasc. 25,5 cm.

Extraits de *Garcia De Orta*, vol. 5, nº 3, 1957 : *Revisâo das* Onagraceæ e Trapaceæ *da Guiné Portuguesa, Caho Verde e Macan*, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes. Vol. 6, nº 1, 1958 : *Contribuiçâo para o conhecimento das* Lythraceæ *de angola*, por Abilio Fernandes e M. A. Diniz. Vol. 6, nº 2, 1958 : *Contribuiçâo para o conhecimento das* Passifloraceæ *de Moçambique*, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes. Lisboa; 3 fasc. 25,5 cm.

Sobre as melastomaceas do enclave de Cabinda, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes, in 6e *conferencia internacional dos africanistas ocidentais*, vol. III, 1958, Lisboa; 1 fasc. 23 cm.

Sobre a necessidade da publicaçao de uma nova flora de Portugal, por Abilio Fernandes, in *Naturalia*, vol. VII, fasc. I-IV, 1957-1958; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *Boletim da Sociedade broteriana*, vol. XXXII, 2e série, 1958 : *Passifloraceæ angolenses novæ vel minus cognitæ*, por Abilio Fernandes e Rosette Fernandes. *Uma nova espécie de* Casearia Jacq. (Samydaceæ), por Abilio Fernandes e M. A. Diniz; 2 fasc. 23 cm.

Progrès dans l'étude de la flore de l'Angola, par Abilio Fernandes, in *Memorias da sociedade broteriana*, vol. XIII, 1958; 1 fasc. 25 cm.

A Ciba Foundation Symposium on *The Biosynthesis of Terpenes and Sterols*,

by G. E. W. WOLSTENHOLME, MAEVE O' CONNOR. London, J. A. Churchill Ltd, 1959; 1 vol. 21 cm.

Union internationale des Sciences biologiques. Série B (Colloques). *Perspectives in Marine Biology*, by A. A. BUZZATI-TRAVERSO. Paris, Laboratoire de Physiologie végétale, 1958; 1 vol. 23,5 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. LXXVIII. *La biologie des homogreffes*. Paris, 8-10 juillet 1957. Paris, C.N.R.S.; 1 vol. 24,5 cm.

Institut national de la statistique et des études économiques. *Annuaire statistique de la France*. 64e vol., nouvelle série, n° 6. Paris, Imprimerie nationale et Presses universitaires de France, 1958; 1 vol. 28 cm.

Annales de l'Institut océanographique. Nouvelle série. T. XXXV, fasc. 4 et dernier. *Résultats des campagnes du bathyscaphe F. N. R. S. III*-1954-1957. Paris, Masson, 1958; 1 fasc. 28,5 cm.

Simposio sul Sonno, Milano 12 aprile 1958 in *Atti della Societa Lombarda di Scienze medico-biologiche*. Supplemento, vol. 13, 1958. Milano, Edizioni Minerva Medica; 1 vol. 24,5 cm.

La vie animale au Sahara, par PIERRE-LOUIS DEKEYSER, J. DERIVOT. Paris, A. Colin, 1959; 1 vol. 16,5 cm.

An ecological sketch of the Camargue, by L. HOFFMAN, with contributions from R. LÉVÊQUE, P. AGUESSE, L. BIGOT, in *British Birds*, vol. LI, 1958; 1 fasc. 22 cm.

Le compteur d'orages suisse, par JEAN LUGEON, JEAN RIEKER, in *Ann. der Schweizerischen meteorologischen Zentralanstalt*, 1957. Zurich, City-Druck, 1958; 1 fasc. 30 cm.

Sur une correspondance inédite de Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1829), par GEORGES KERSAINT, in *Bulletin de la Société chimique de France*, 1958. Paris, Masson, 1958; 1 fasc. 26,5 cm.

A propos de l'exploration du Sénégal. Le cas Michel Adanson. Énigmes posées par la vie et le génie d'un des grands encyclopédistes du XVIIIe siècle, par J. P. NICOLAS, in *Journ. d'Agr. trop. et de Bot. appl.*, t. V, n°s 1-2-3, 1958; 1 tirage à part 24 cm.

Colloque sur la Camargue. L'originalité et les caractéristiques des milieux de Camargue; influence sur le peuplement. Extrait des *Comptes Rendus du Congrès des Sociétés savantes* tenu à Aix et à Marseille en 1958. Paris, Gauthier-Villars, 1958; 1 vol. 25,5 cm.

Nouveau traité de chimie minérale. T. XI : *Arsenic. Antimoine. Bismuth*, par P. BOTHOREL, R. DOLIQUE, L. DOMANGE, PAUL PASCAL. T. XIV : *Chrome. Complexes du chrome. Molybdène. Tungstène. Hétéropolyacides*, par J. AMIEL, J. AUBRY, A. CHRÉTIEN, CL. DUVAL, R. DUVAL, W. FREUNDLICH, L. MALAPRADE, P. PASCAL. Paris, Masson, 1959; 2 vol. 26 cm (présenté par M. Paul Pascal).

Institut des parcs nationaux du Congo belge. Exploration du parc national de la Garamba. Mission H. de Saeger. Fasc. 9 : *Écologie et Biologie des grands mammifères* (*Primates, Carnivores, Ongulés*), par JACQUES VERSCHUREN. Bruxelles, 1958; 1 vol. 28 cm.

Id. Exploration du parc national de l'Upemba. Mission G.-F. De Witte. Fasc. 54 :

1. *Myriapoda* (Chilopoda, Diplopoda), von Otto Kraus. 2. *Onthophagini* (Coleoptera Polyphaga), von Georg Frey. Bruxelles, 1958; 1 vol. 28 cm.

Id. Exploration du parc national Albert. Mission G.-F. De Witte (1933-1935). Fasc. 92. *Calliphoridæ* (Diptera cyclorrapha). Part II : *Rhiniini*, by Fritz Zumpt. Fasc. 94. *Chaoboridæ* (Diptera nematocera), par Jean Verbeke. Bruxelles, 1958; 2 vol. 28 cm.